

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



بسمه تعالی

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد علوم و تحقیقات

بدینوسیله تایید می شود پایان نامه / رساله خانم / آقای دانشجوی مقطع

رشته تحت عنوان: «.....»

.....

«.....»

از لحاظ محتوای علمی و فرمت ویرایش و نگارشی پایان نامه / رساله کامل و بدون نقص می باشد. یک نسخه پایان نامه /

رساله اصلاح شده، تایپ شده و بدون نقص به اینجانبان اساتید راهنما و مشاور تحویل گردیده است لذا انجام مراحل تسویه

حساب و فارغ التحصیلی نامبرده بلامانع می باشد.

امضاء

تاریخ

نام و نام خانوادگی استاد / استادان راهنما

۱-

۲-

امضاء

تاریخ

نام و نام خانوادگی استاد / استادان مشاور

۱-

۲-

امضاء

تاریخ

نام و نام خانوادگی استاد / استادان داور

۱-

۲-

امضاء

تاریخ

نام و نام خانوادگی مدیر گروه:



معاونت پژوهش و فن آوری

به نام خدا

منشور اخلاق پژوهش

با یاری از خداوند سبحان و اعتقاد به این که عالم محضر خداست و همواره ناظر بر اعمال انسان و به منظور پاس داشت مقام بلند دانش و پژوهش و نظر به اهمیت جایگاه دانشگاه در اعتلای فرهنگ و تمدن بشری ما دانشجویان و اعضاء هیئت علمی واحدهای دانشگاه آزاد اسلامی متعهد می گردیم اصول زیر را در انجام فعالیت های پژوهشی مد نظر قرار داده و از آن تخطی نکنیم:

- ۱- اصل حقیقت جویی: تلاش در راستای پی جویی حقیقت و وفاداری به آن و دوری از هرگونه پنهان سازی حقیقت.
- ۲- اصل رعایت حقوق: التزام به رعایت کامل حقوق پژوهشگران و پژوهیدگان (انسان، حیوان و نبات) و سایر صاحبان حق.
- ۳- اصل مالکیت مادی و معنوی: تعهد به رعایت کامل حقوق مادی و معنوی دانشگاه و کلیه همکاران پژوهش.
- ۴- اصل منافع ملی: تعهد به رعایت مصالح ملی و درنظر داشتن پیشبرد و توسعه کشور در کلیه مراحل پژوهش.
- ۵- اصل رعایت انصاف و امانت: تعهد به اجتناب از هرگونه جانب داری غیر علمی و حفاظت از اموال، تجهیزات و منافع در اختیار.
- ۶- اصل رازداری: تعهد به صیانت از اسرار و اطلاعات محرمانه افراد، سازمانها و کشور و کلیه افراد و نهادهای مرتبط با تحقیق.
- ۷- اصل احترام: تعهد به رعایت حریم ها و حرمت ها در انجام تحقیقات و رعایت جانب نقد و خودداری از هرگونه حرمت شکنی.
- ۸- اصل ترویج: تعهد به رواج دانش و اشاعه نتایج تحقیقات و انتقال آن به همکاران علمی و دانشجویان به غیر از مواردی که منع قانونی دارد.
- ۹- اصل برائت: التزام به برائت جویی از هرگونه رفتار غیر حرفه ای و اعلام موضوع نسبت به کسانی که حوزه علم و پژوهش را به شائبه های غیر علمی می آلاینند.

نام و نام خانوادگی

تاریخ و امضاء



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد علوم و تحقیقات
تعهد نامه اصالت رساله یا پایان نامه

اینجانب دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد ناپیوسته / دکترای حرفه ای / دکترای تخصصی در رشته که در تاریخ از پایان نامه / رساله خود تحت عنوان "....."

"....."

با کسب نمره و درجه دفاع نموده ام بدینوسیله متعهد می شوم :

۱) این پایان نامه / رساله حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه ، کتاب ، مقاله و.....) استفاده نموده ام ، مطابق ضوابط و رویه موجود ، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست مربوط ذکر و درج کرده ام .

۲) این پایان نامه / رساله قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح ، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاه ها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است .

۳) چنانچه بعد از فراغت تحصیل قصد استفاده و هرگونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب ، ثبت اختراع و از این پایان نامه داشته باشم ، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم .

۴) چنانچه در هر مقطعی زمانی برخلاف موارد فوق ثابت شود ، عواقب ناشی از آنرا می پذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت .

نام و نام خانوادگی :

تاریخ و امضاء :



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد علوم تحقیقات تهران
دانشکده علوم و فنون دریایی، گروه شیمی دریا

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی دریا «M.Sc»
گرایش شیمی دریا

عنوان
حذف آلاینده‌های آروماتیک نفتی به کمک نانو لوله‌های کربنی از آب دریا

استاد راهنما
دکتر پرویز آبرومند آذر

استاد مشاور
دکتر شهرام مرادی

نگارش
نازنین میر

تابستان ۱۳۹۲

سپاسگزاری

سپاس و قدردانی می نمایم از دوستانی که مرا در این پروژه یاری نمودند که هرگز قادر نخواهم بود زحمات آنان را جبران نموده و به نحو احسن از آنان تشکر نمایم.

ابتدا بر خود لازم میدانم از استاد مشاور فرهیخته و پرمایه ام جناب دکتر شهرام مرادی به خاطر صعه صدر و فروتنی از هیچ کمکی به من دریغ ننموده اند و همچنین از استاد مشاور گران قدر و فرزانه ام

جناب دکتر پرویز آبرومند آذر به خاطر راهنمایی و پیشنهادات سازنده ای که در اختیارم قرار دادند.

سپاس و قدردانی می نمایم از مدیر گروه محترم و با اخلاق جناب دکتر ماشینچیان و جناب دکتر جاوید ریاست محترم دانشکده از مساعدت های بی شاعبه شما در کلیه امور خصوصا در زمینه ی داوری اینجانب سپاسگذار و قدردان زحماتتان هستم.

در خاتمه از تمامی اساتید محترم در مقطع کارشناسی ارشد کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تقدیم به

این پایان نامه را تقدیم می کنم به پدر مادر عزیز و مهربانم که در تمام مراحل زندگی پشتیبان و همراه من بوده اند و نهایت یاری و مساعدت را نسبت به من ابراز داشتند.

۱	چکیده	۱
	فصل اول	
	کلیات تحقیق	
۳	۱-۱ مقدمه	۳
۴	۲-۱ بیان مساله	۴
۴	۱-۲-۱ سمیت نفت خام	۴
۵	۲-۲-۱ منابع آلوده کننده نفتی در دریا	۵
۶	۳-۲-۱ پیامدهای آلودگیهای نفتی	۶
۶	۴-۲-۱ آلودگی آبهای سطحی (دریا، دریاچه، خلیج و رودخانه)	۶
۶	۵-۲-۱ آلودگی آبهای زیرزمینی	۶
۶	۶-۲-۱ روشهای تصفیه آب و پساب آلوده به مواد نفتی	۶
۶	۱-۶-۲-۱ روشهای فیزیکی- مکانیکی	۶
۷	۲-۶-۲-۱ جاذبها	۷
۷	۳-۶-۲-۱ روشهای ثقی	۷
۷	۷-۲-۱ جذب سطحی	۷
۸	۱-۷-۲-۱ انواع جذب سطحی	۸
۹	۲-۷-۲-۱ گستره جذب سطحی	۹
۹	۳-۷-۲-۱ تعادل جذب	۹
۹	۴-۷-۲-۱ خصوصیات جذب شونده	۹
۱۰	۵-۷-۲-۱ خصوصیات عمومی جاذب ها	۱۰
۱۰	۶-۷-۲-۱ قدرت جذب یک ماده	۱۰
۱۰	۳- اهمیت و ضرورت تحقیق	۱۰
۱۱	۱-۳-۱ نانو لوله های کربنی	۱۱
۱۲	۲-۳-۱ کاربردهای نانولوله های کربنی	۱۲
۱۲	۱-۲-۳-۱ تقویت کننده در کامپوزیت ها	۱۲
۱۲	۲-۲-۳-۱ نمایشگرهای تشعشع میدانی	۱۲
۱۲	۳-۲-۳-۱ نانولوله های تک دیواره در صنعت الکترونیک	۱۲
۱۳	۳-۳-۱ کاربردهای فناوری نانو در پاکسازی و حذف آلاینده های آلی از محیط های آبی	۱۳
۱۳	۱-۳-۳-۱ نانو فیلترها	۱۳
۱۴	۲-۳-۳-۱ نانو مواد حفزه ای	۱۴
۱۵	۳-۳-۳-۱ نانو سنسورها در تصفیه آب و پساب	۱۵
۱۶	۴-۳-۳-۱ نانوفتوکاتالیست	۱۶
۱۶	۴- اهداف تحقیق	۱۶
۱۶	۵- فرضیه های تحقیق	۱۶
۱۶	۶- سوالات تحقیق	۱۶
۱۶	۷- جنبه جدید بودن و نوآوری در تحقیق	۱۶
	فصل دوم	
	پیشینه تحقیق	
۱۸	۱-۲ روشهای سنتز نانو لوله های کربنی	۱۸
۲۰	۱-۱-۲ روش قوس الکتریکی	۲۰
۲۲	۲-۱-۲ رسوب گذاری بخار شیمیایی	۲۲
۲۲	۱-۲-۲ پارامترهای مؤثر	۲۲
۲۳	۲-۲-۱-۲ مزایای استفاده از پلاسما	۲۳
۲۳	۳-۱-۲ تبخیر لیزری	۲۳
۲۴	۲-۲ سنتز نانولوله های کربنی چند دیواره به روش مکانوترمال	۲۴
۲۸	۳-۲ خواص جذبی نانولوله های کربنی	۲۸

۳۳	۴-۲ خروج آلوده‌کننده‌های زیستی از آب
۳۳	۱-۴-۲ خواص ساختاری نانولوله‌های کربنی
۳۴	۲-۴-۲ نانولوله‌های کربنی، محیط‌های جاذب برای خروج آلاینده‌های زیستی
۳۴	۳-۴-۲ جذب میکروارگانیسم‌ها روی نانولوله‌های کربنی
۳۶	۴-۴-۲ جذب مواد آلی طبیعی (NOM)
۳۸	۵-۲ کاربرد نانو تکنولوژی در تصفیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی
۳۸	۱-۵-۲ ردیابی و ارزیابی آلودگی
۳۸	۲-۵-۲ حذف آلاینده‌های آلی با استفاده از نانو ذرات TiO_2

فصل سوم مواد و روش کار

۴۰	۱-۳ ابزار بررسی و مواد
۴۰	۱-۳-۱ دستگاه‌ها
۴۰	۲-۱-۳ مواد شیمیایی
۴۰	۲-۳ روش کار
۴۰	۱-۲-۳ استفاده از نانولوله‌های کربوکسیله
۴۱	۲-۲-۳ استفاده از نانولوله‌های کربنی خام
۴۱	۳-۲-۳ استفاده از نانولوله‌های کربوکسیله برای بررسی میزان جذب نرمال هگزان
۴۱	۴-۲-۳ pH بهینه
۴۱	۱-۴-۲-۳ آماده سازی محلول‌های pH متفاوت
۴۱	۲-۴-۲-۳ آماده سازی محلول‌های خنثی
۴۲	۳-۴-۲-۳ آماده سازی محلول‌های قلیایی
۴۲	۴-۲-۳ تهیه محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم
۴۲	۵-۲-۳ آماده سازی محلول‌هایی با نسبت ۱ به ۱

فصل چهارم تجزیه و تحلیل داده‌ها

۴۴	۱-۴ تحلیل داده‌های به دست آمده از استفاده نانولوله‌های کربوکسیله
۴۷	۲-۴ نتایج بدست آمده از استفاده نانو لوله‌های خام
۴۷	۳-۴ بررسی میزان جذب در محلول‌های دوتایی با نسبت ۱ به ۱

فصل پنجم نتیجه گیری و پیشنهادات

۵۱	۱-۵ نتایج بدست آمده از استفاده نانولوله‌های کربوکسیله
۵۱	۲-۵ نتایج استفاده از نانو لوله‌های خام
۵۲	۳-۵ بررسی میزان جذب نرمال هگزان توسط نانو لوله‌های کربوکسیله
۵۳	۴-۵ pH بهینه
۵۳	۵-۵ بحث و نتیجه گیری
۵۴	۶-۵ پیشنهادات

منابع و مأخذ

۵۷	منابع انگلیسی
----	---------------

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۳۳	جدول ۲ - ۱ خواص ساختاری گونه های مختلف نانولوله های کربنی

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱ - ۱ نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره.....	۱۲
شکل ۲ - ۱ شماتیک روش قوس الکتریکی.....	۲۰
شکل ۲ - ۲ تصویر شماتیک دستگاهی برای تهیه نانولوله‌های کربنی به روش رسوب گذاری بخار شیمیایی.....	۲۳
شکل ۲ - ۳ دستگاه تبخیر لیزری برای تهیه نانولوله‌های کربنی.....	۲۴
شکل ۲ - ۴ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافیت در زمانهای گوناگون فعالسازی مکانیکی.....	۲۶
شکل ۲ - ۵ تصویر تهیه شده HRTEM از نانولوله‌های کربنی بی شکل با روش فعالسازی مکانیکی.....	۲۷
شکل ۲ - ۶ تصویر SEM از نانولوله‌های کربنی تهیه شده با روش مکانوترمال الف CNTs همراه با CNPs.....	۲۷
شکل ۲ - ۷ تصویر HRTEM از نانولوله‌های کربنی چنددیواره تهیه شده با روش مکانوترمال.....	۲۸
شکل ۲ - ۸ موقعیتهای مختلف جذب دسته همگن نانولوله‌های کربنی چنددیواره با انتهای جزئی باز.....	۲۹
شکل ۲ - ۹ تصویر TEM a) کربن آمورف و مولکولهای فلورن روی سطح نانولوله‌های کربنی b) ذرات نانوفلزی پوشش داده شده با لایه‌های کربن آمورف c) ذرات نانوفلزی پوشش داده شده با کربن گرافیتی چند لایه.....	۳۰
شکل ۲ - ۱۰ مکانیسم اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی چنددیواره توسط Ar/O_2 A) بوجود آمدن پیوند C-O، B) بوجود آمدن پیوند C=O، C) بوجود آمدن پیوند O-C=O، D) انتقال بین کربوکسیل و لاکتون.....	۳۲
شکل ۲ - ۱۱ تصویر SEM نمونه‌های نانولوله‌های کربنی.....	۳۵

فهرست نمودار ها

عنوان	صفحه
نمودار ۲ - ۱ نمودارهای برداشت جذب <i>S.aureus</i> ، <i>E.coli</i> ، BSS	۳۶
نمودار ۴ - ۱ نمودار جذب محلولهای 50 ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو جاذب	۴۴
نمودار ۴ - ۲ نمودار جذب محلولهای 80 ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو جاذب	۴۵
نمودار ۴ - ۳ نمودار جذب محلولهای 100 ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو جاذب	۴۵
نمودار ۴ - ۴ نمودار جذب محلولهای 120 ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو جاذب	۴۶
نمودار ۴ - ۵ نمودار جذب محلولهای 140 ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو جاذب	۴۶
نمودار ۴ - ۶ نمودار جذب محلولهای 100 ppm بنزن، تولوئن، زایلین (میزان جذب شده) توسط نانو جاذب بر حسب زمان	۴۷
نمودار ۴ - ۷ نمودار جذب محلولهای 100 ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو لوله‌های خام	۴۷
نمودار ۴ - ۸ نمودار جذب محلول 100 ppm بنزن، تولوئن با نسبت ۱ به ۱ توسط نانو جاذب	۴۸
نمودار ۴ - ۹ نمودار جذب محلول 100 ppm بنزن، زایلین با نسبت ۱ به ۱ توسط نانو جاذب	۴۸
نمودار ۴ - ۱۰ نمودار جذب محلول 100 ppm زایلین تولوئن با نسبت ۱ به ۱ توسط نانو جاذب	۴۹
نمودار ۵ - ۱ نمودار مقایسه درصد جذب محلول‌های استفاده شده توسط مقادیر بهینه نانو جاذب	۵۱
نمودار ۵ - ۲ نمودار مقایسه میزان جذب محلول‌های 100 ppm توسط نانو لوله‌های خام و کربوکسیله	۵۲
نمودار ۵ - ۳ نمودار مقایسه غلظت باقی مانده محلول نرمال هگزان 100 ppm توسط مقادیر مختلف نانو جاذب	۵۲
نمودار ۵ - ۴ نمودار تغییرات جذب در pH های متفاوت	۵۳

چکیده

این نگرانی جهانی است که آب و خاک با مواد آلی مانند BTEX (بنزن (B)، تولوئن (T)، اتیل بنزن (E)، و ایزومرهای اکسیلن (X)) آلوده شود. وجود مقادیر بیش از حد BTEX در محیط آبی ممکن است تا حد زیادی تاثیر سوء بر کیفیت آب و در نتیجه به خطر انداختن بهداشت عمومی و خدمات رفاهی داشته باشد. امروزه پاکسازی زیستی آلاینده های محیط زیست بر پایه بکارگیری جاذب ها کار برد وسیعی پیدا کرده است. با توجه به تنوع جاذبها و توان استفاده آنها از آلاینده های محیطی با یک انتخاب مناسب می توان در جهت کاهش هزینه ها و حذف کامل آلاینده ها سود برد. در این پایان نامه از نانولوله های کربنی اکسید شده (CNT ها)، که به عنوان نوع جدیدی از مواد جاذب سطحی با توجه به توانایی های برجسته شان برای حذف آلاینده های بنزن (B)، تولوئن (T)، زایلن (X) برای بررسی میزان جذب این ترکیبات استفاده شده است.

نتایج حاصله برای جذب بنزن، تولوئن و زایلن به این صورت بود که تغییرات pH تاثیر زیادی در ظرفیت جذب ندارد و بیشترین میزان جذب در $\text{pH} = 7$ صورت می گیرد.

بیشترین میزان جذب زمانی صورت گرفت که از نانو لوله کربوکسیله به میزان ۰/۰۱ گرم استفاده شد. نتایج حاصل از مقایسه نانو لوله های خام و کربوکسیله نشان داد که ظرفیت جذبی نانو لوله های کربوکسیله خیلی بیشتر است.

نتایج حاصل از مقایسه درصد جذب ترکیبات به این صورت بود که بیشترین میزان جذب به ترتیب زایلن، تولوئن، بنزن بود

در این تحقیق درصد جذب مواد ۷۰-۸۰ محاسبه شد.

واژه های کلیدی: حذف -تولوئن- اتیل بنزن -زایلن - هگزان- بنزن- نانو لوله های کربنی چند دیواره - سطوح اکسید شده

فصل اول

کلیات تحقیق

۱-۱ مقدمه

وجود ترکیبات نفتی در آب به عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌ها محسوب شده و مشکلات زیادی را ایجاد می‌نماید. امروزه مشکلات مربوط به حضور مشتقات نفتی در محیط رو به افزایش است. این مشتقات گروهی از ترکیبات بسیار خطرناک برای محیط است که حتی تعدادی از آنها سرطان‌زا بوده و علاوه بر آن دارای زمان تجزیه پذیری بسیار طولانی می‌باشند. نشت‌ها و ریزش‌های مزم، عمدی و تصادفی ترکیبات نفتی توسط صنایع و کارخانه‌های مختلفی از جمله پالایشگاه‌های نفت، پتروشیمی‌ها، کارخانه‌های فلزکاری، تخلیه‌ی پساب‌های نفتی، سکوها‌های نفتی، پایانه‌های نفتی و مخازن و تانکرهای ذخیره می‌توانند به طور مداوم مقدار زیادی از این ترکیبات را وارد منابع آبی نمایند که این ترکیبات شیمیایی خطرناک پتانسیل تخریب ساختار و عملکرد سیستم‌های طبیعی را دارا می‌باشند و از طرفی کنترل نشت و پخش این ترکیبات به دلیل گستردگی استفاده جهانی و داشتن توانایی جابه‌جایی بالا، کاری بسیار مشکل بوده و قادرند به راحتی وارد محیط‌های آبی از قبیل رودخانه‌ها، دریاها، اقیانوس‌ها و آب‌های زیرزمینی شوند و اثرات مضر و خطرناکی بر محیط زیست وارد نمایند. آب زیرزمینی یکی از مهمترین منابع قابل اعتماد و حیاتی برای مقاصد آب شرب، صنعت و آبیاری در کشورهای آسیایی می‌باشد. آب آشامیدنی وقتی به دست مصرف‌کنندگان می‌رسد باید سالم، ایمن، بدون طعم و بوی نامطبوع و بدون رنگ و کدورت باشد. در صورتی که وجود ترکیبات نفتی ایجاد کدورت و طعم و بوی نامطبوعی در آب نموده و همانطور که بیان شد این آب‌ها را برای خیلی از مصارف غیر قابل بازیافت استفاده می‌کند. بنابراین حذف ترکیبات نفتی از آب‌های زیرزمینی به ویژه در کشور ما که یکی از مناطق نفت خیز جهان بوده و در ثانی استفاده از آب زیرزمینی در آن بالا می‌باشد یک امری ضروری است [۱].

۱-۲ بیان مساله

نشت نفت در دریا از کشتی ها، چاه های نفت، تاسیسات ساحلی و غیره خسارات زیست محیطی و اقتصادی فراوانی به دنبال دارد. نتایج مطالعات در مورد سرنوشت آلودگی نفتی دریاها و روند خود پالایی دریا نشان می دهد مواد سبک نفتی تبخیر شده و مواد آروماتیک تا حدی به صورت محلول در می آیند و ترکیبات سنگین به صورت گلوله های نفتی^۱ به ساحل آمده یا در بستر دریا ته نشین می گردد و سایر ترکیبات بصورت ذرات معلق در آب دریا مخلوط می شوند. به این ترتیب سمیت نفت با گذشت زمان و تغییرات فیزیکی و شیمیایی اعمال شده بر آن کاهش می یابد. مقدار کمی از این ترکیبات که به وسیله باکتریها و سایر موجودات شکسته می شود^۲ وجود دارد.

مواد نفتی از منابع مختلفی وارد آب می گردد و بیشترین منابع آلودگی مربوط به چاه های نفتی و دکل ها و سکوها بهره برداری نفت می باشد از جمله حوادث مربوط به چاه های نفتی حادثه نوروز و ایکس تاک را می توان نام برد. آلودگی نفتی در دریاها در جوامع گیاهی و جانوری و اکوسیستم دریاها اثرات مخربی را می گذارد و در این میان بیشترین آسیب به ماهیان آلوده به نفت وارد آمده که بر اقتصاد آسیب می رساند. عوامل بسیاری در میزان خسارات ناشی از نفت وجود دارد از جمله آنها مقدار مواد نفتی، نوع نفت و شرایط آب و هوایی و فصل می باشد. آلودگی نفتی مهمترین آلودگی دریاها و اقیانوس ها می باشد. به طور متوسط سالانه میلیون ها تن مواد هیدروکربنی که شامل هیدروکربنهای سبک نفت خام، هیدروکربنهای سنگین، هیدروکربنهای چند حلقه ای آروماتیک و مانند آن ها می باشد به دریاها و اقیانوسها می ریزد. بسیاری از عوامل مانند جریان های محلی، هوا و دمای آب و ترکیب خود نفت در مقایسه با دیگر عوامل بر میزان تخریب طولانی مدت ناشی از لکه های بزرگ نفت تاثیر می گذارند. به این ترتیب اهداف اقتصادی در مناطق دریایی و ساحلی محرک خوبی برای حفاظت از اکوسیستم دریاها می باشد یکی از اصولی ترین راههای مقابله با این آلودگی ها استفاده از روش هایی است که توسط آن بتوان به مقدار قابل توجهی آلودگی را کاهش داد که لازمه آن شناخت و درک کامل از سرنوشت هیدروکربن های نفتی در دریا می باشد [۱ و ۲].

۱-۲-۱ سمیت نفت خام

نفت های خام شامل یک طیف گسترده ای از مواد سمی همچون بنزین، تولوئن، زایلن و دیگر آروماتیک های سبک می باشند. علاوه بر اسیدها و فنلها و ترکیبات گوگردی (همچون سولفیدها و یتولها و یتوفن ها) PAH ها (همچون ۱ و ۲ بنزآنتراسن، ۳ و ۴ بنز (a) پیرن، ۱ و ۲- بنز فناترن، دی فنیل متان، فلئورن، فناترن) می باشد. در میان اجزای هیدروکربنی مولکولهای کوچکتر سمی تر می شوند. سمیت از پارافین ها به نفتن ها و اولفین ها و آروماتیک ها به ترتیب افزایش می یابد. برش های آروماتیکی سبک با وجود اینکه بیشترین سمیت را دارند سریعتر از همه تبخیر می شوند. بنابراین در هنگام ۲۴ ساعت تا ۴۸ ساعت اول از زمانی که یک لکه نفتی در دریا ریخته می شود اجزاء فرار با جرم ملکولی پایین تر (سبکتر) به آسانی از نفت خام تبخیر می شود. این از دست رفتن را ناشی از تبخیر هیدروکربن های فرار سمیت کل نفت خام در دریا را بطور عمده ای کاهش می دهند. در نتیجه اثر بالقوه آن روی جامع و زیستگاه های دریایی کاهش می یابد [۳].

¹ Tarbell

² Biodegradation

۱-۲-۲ منابع آلوده کننده نفتی در دریا

مواد نفتی از منابع مختلف وارد آب می‌گردد بیشترین منابع آلودگی، چاههای نفت، دکلها و سکوهاى بهره برداری نفت می‌باشند. از ۶ میلیون تن نفتی که سالانه وارد دریا می‌شود تنها ۵۰۰۰۰۰ تن آن مربوط به سوانح دریایی می‌باشد. منابع هیدروکربنهای نفتی که موجب آلودگی آب دریا می‌گردند را می‌توان بصورت زیر دسته بندی نمود:

- [۱] عملیات حفاری و استخراج نفت در نزدیکی آب‌های ساحلی
- [۲] عملیات کشتی ها، شامل شستشو، تمیز کردن کف مخازن، تخلیه آب توازن و...
- [۳] حوادث مربوط به نفتکش ها
- [۴] پالایشگاهها و تاسیسات نفتی ساحلی و کارخانه‌های پتروشیمی
- [۵] تخلیه زباله‌های شهری و صنعتی در نزدیکی سواحل
- [۶] مناطق تفریحی قایقرانی
- [۷] چشمه‌های طبیعی نفت
- [۸] رسوبات و گرد و غبار

۱-۲-۳ پیامدهای آلودگی‌های نفتی

آلودگی نفتی سبب بروز خسارات جبران ناپذیر به آب‌های سطحی چون دریا، دریاچه و رودخانه و یا سفره‌های آب زیرزمینی می‌گردند. از میان اجزای تشکیل دهنده‌ی مواد نفتی ترکیبات آروماتیک از ترکیبات آلیفاتیک سمی‌تر بوده و در این میان ترکیبات با وزن مولکولی متوسط سمی‌تر از مواد با وزن مولکولی زیاد نظیر قیر می‌باشد.

۱-۲-۴ آلودگی آب‌های سطحی (دریا، دریاچه، خلیج و رودخانه)

آلودگی نفتی اکوسیستم محیط آبی، صنعت شیلات، گردشگری و فعالیتهای تفریحی و ورزشی را تحت تاثیر قرار می‌دهد، زیبایی محیط طبیعی را دستخوش تغییر می‌دهد و بوی نامطلوب آن تا کیلومترها احساس می‌گردد. همچنین با کاهش اکسیژن محلول در آب زندگی آبزیان، صرف ماهی‌ها، سخت پوستان، پرندگان دریایی، پلانکتون‌ها، پوشش‌های گیاهی، علفزارها آبی و جلبک‌ها را که بخشی از زنجیره غذایی هستند در معرض نابودی قرار می‌دهد [۸ و ۷].

۱-۲-۵ آلودگی آب‌های زیرزمینی

سمی‌ترین بخش ترکیبات نفتی چون بنزین و گازوئیل که بزرگترین تهدید برای آب‌های زیرزمینی به شمار می‌رود، ترکیبات مونومر آروماتیک^۱ شامل بنزن تولوئن، اتیل بنزن و زایلین (ایزومرهای اورتو، متا و پارا) است. یکی دیگر از ترکیبات خطرناک هیدروکربن‌های چند حلقوی مانند نفتالین، پایرین و فلئورین هستند که ترکیبات آلی پایدار با وزن مولکولی بالا، خنثی و غیرقطبی و دیر تجزیه پذیر به شمار می‌روند و به دلیل سرطان‌زایی^۲، جهش ژنتیکی^۳ و اختلال در غدد مترشحه داخلی و سیستم ایمنی بدن در لیست آلاینده‌های مقدم^۴ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا قرار دارد (vela و همکاران، ۲۰۱۲). متیل ترشری بوتیل اتر^۵، عامل اکسیژن ساز در بنزین از دیگر آلاینده‌های آب‌های آلوده به بنزین محسوب می‌گردد (Inal و همکاران ۲۰۰۹).

۱-۲-۶ روش‌های تصفیه آب و پساب آلوده به مواد نفتی [۶]

در حال حاضر برای حذف مواد نفتی از آب و پساب آلوده روش‌های متعددی وجود دارد که به طور کلی به چهار گروه، روش‌های فیزیکی – مکانیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و ترکیبی از سه روش قبلی تقسیم می‌شود. روش‌های مذکور به شرح زیر می‌باشد:

۱-۲-۶-۱ روش‌های فیزیکی- مکانیکی

روش‌هایی که در آن از خواص فیزیکی مواد و تجهیزات مکانیکی جهت حذف و یا جداسازی ترکیبات نفتی از محلول‌های آبی استفاده می‌شود مانند جذب^۶، روش ثقلی، شناورسازی^۷ (Bande و همکاران،

¹ Benzene (C₆H₆) , Toluene (C₇H₈) , Ethyl-benzene (C₈H₁₀) , Xylene isomers (BTEx)

² Carcinogenic

³ Mutagenic

⁴ Priority Pollutants

⁵ Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE)

⁶ Adsorption

⁷ Flotation

۲۰۰۸) فیلتراسیون^۱ (Cha و همکاران، ۲۰۱۰)، فن آوری غشائی^۲ (Rezvanpour و همکاران، ۲۰۱۱) و سانتریفوژ^۳ (Cambeil و همکاران ۲۰۰۶) روش های تصفیه فیزیکی- مکانیکی نامیده می شوند که بیشتر به عنوان پیش تصفیه مورد استفاده قرار می گیرند و چند نمونه از موارد پر کاربرد آن عبارتند از:

۲-۶-۲-۱ جاذب ها

در ریزش های نفتی در مقیاس کوچک و تصفیه مقدماتی پساب نفتی، تکنیک جذب یکی از موثرترین روش های حذف آلودگی می باشد. مزیت مهم این روش قابلیت استحصال مواد نفتی به منظور استفاده مجدد از آن می باشد (Agulayte و همکاران، ۲۰۰۹). جاذب ها به سه دسته تقسیم می شوند: جاذب های معدنی مانند کربن فعال، زغال سنگ، گرافیت متورق، خاکستر بادی^۴، سنگ میکا، پشم شیشه، دیاتومیت و پودر گچ، زئولیت، براده کروم و پرلیت (Bastani و همکاران، ۲۰۰۶).

جاذب های آلی طبیعی مانند چوب، کاه، خاک اره، الیاف پنبه، پوست درخت، استبرق^۵، جوب ذرت، الیاف پوست نارگیل، تقاله نیشکر^۶، پشم و پر، خاکستر شلتوک برنج^۷ و زائدات پبله کرم ابریشم^۸ (Vlaev و همکاران ۲۰۱۱). جاذب های آلی مصنوعی مانند سلولز استیل دار، پلی پروپیلن، پلی اتیلن تریفتالات^۹، پلی هگزامتیلن آدیپات^{۱۰}، فوم پلی یورتان، پلی اتر و الیاف نایلون (Ji و همکاران، ۲۰۰۹).

۲-۶-۳ روش های ثقیلی

روش های ثقیلی بر مبنای اختلاف چگالی بین آب و نفت با هدف جداسازی فاز آب-نفت می باشد. جداسازهای ثقیلی در حذف نفت آزاد و امولسیون های ناپایدار نفتی موثر هستند ولی در حذف نفت محلول و بخشی از امولسیون های روغنی کارایی ندارند. تانک های جداسازی^{۱۱}، جداساز موسسه نفت آمریکا^{۱۲} (API)، جداساز با صفحات موازی^{۱۳} (PPI) و جداساز با صفحات موج دار^{۱۴} (CPI) نمونه ای از روش های متداول ثقیلی می باشد (Diya Uddeen و همکاران، ۲۰۱۱).

۲-۷ جذب سطحی

در عملیات جذب سطحی انتقال يك جز از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می گیرد از کاربردهای این فرایند می توان به رنگ بری شربت قند و تصفیه روغن های صنعتی یا خوراکي و حذف مواد آلاینده از هوا یا مخلوط گازهای دیگر اشاره کرد. واژه جذب سطحی برای تشریح این حقیقت به کار می رود

¹ Filtration

² Membrane Technologies

³ Centrifuge

⁴ Sorbents

⁵ Fly Ash

⁶ Milkweed

⁷ Bagasse

⁸ Rice Husk Ash

⁹ Silkworm Cocoon Wastes

¹⁰ PolyEthyleneTerephthalate (PET)

¹¹ PolyHexaMethyleneAdipate (PHMA)

¹² Separation Tank (ST)

¹³ American Petroleum Institute (API)

¹⁴ Parallel Plate Interceptor (PPI)

¹⁵ Corrugated Plate Interceptor (CPI)

که غلظت مولکولهای جذب شده در سطح تماس جامد بیشتر از فاز گاز یا محلول است. جذب روی یک سطح جامد به علت نیروی جاذبه اتم ها یا مولکول ها در سطح آن جامد است در عمل جذب سطحی نیروهای مختلفی اعم از فیزیکی و شیمیایی موثرند و مقدار آن بستگی به طبیعت ماده جذب شده و جسم جاذب دارد [۱۰].

در حالت جداسازی های گازی از فرآیند جذب، در رطوبت زدائی ها هوای خشک و دیگر گازها، بوزدائی و جداسازی ناخالصی ها از گازهای صنعتی مثل دی اکسید کربن، بازیابی حلال های پرارزش از مخلوط رقیق آن ها با هوا یا گازهای دیگر، و جداسازی مخلوطی از هیدروکربن های گازی مانند مخلوطی از متان، اتیلن، اتان، پروپیلن و پروپان استفاده می شود. از فرآیندهای جداسازی مایع می توان رطوبت زدائی بنزین، رنگ زدائی محصولات نفتی و محلولهای آبی قندی، بوزدائی و طعم زدائی آب، و جداسازی هیدروکربن های آروماتیکی و پارافینی، را نام برد که هرکدام از این موارد در صنعت کاربرد وسیعی داشته و بنا به مورد و شرایط محدوده کاری از آن استفاده می شود. این عملیات همه از این جهت مشابه هستند که در آن ها مخلوطی که باید تفکیک شود با یک فاز نامحلول دیگر تماس حاصل می نماید (مانند جاذب جامد) و پخش نامساوی مواد اولیه بین فاز جذب شده روی سطح جامد و توده سیال موجب جداسازی می شود [۱۰].

۱-۲-۷-۱ انواع جذب سطحی

پدیده جذب سطحی را می توان تمایل زیاد جزء جذب شونده نسبت به جسم جامد عنوان نمود. از این رو پدیده جذب سطحی به دو دسته کلی تقسیم بندی می شود:

الف) جذب سطحی فیزیکی

ب) جذب سطحی شیمیایی

جذب سطحی فیزیکی به دلیل وجود نیروهای واندروالسی است شبیه آنچه هنگام مایع شدن گاز بین مولکول ها اتفاق می افتد. نیروهای درگیر در این نوع جذب عبارتند از: دو قطبی دائمی، دو قطبی القایی و چهار قطبی. در این نوع جذب هیچ انتقال الکترونی وجود ندارد، طبیعت و قدرت جذب به خواص فیزیکی قابل مشاهده در جذب شونده بستگی دارد نه به نوع جاذب. این نوع جذب سریع انجام می شود چون دارای انرژی فعال سازی نزدیک به صفر می باشد و گرمای حاصل از جذب بسیار کم است.

در جذب سطحی شیمیایی انتقال الکترون بین ذره و سطح انجام می شود. نیروهای درگیر در این نوع جذب عبارتند از: برهم کنش های الکترونی، تعویض و اشتراک الکترونی. در جذب شیمیایی انرژی فعال سازی زیاد و سرعت جذب کم است، به دلیل تشکیل پیوند شیمیایی گرمای جذب بالاست و ماهیت جذب به خواص جامد و جذب شونده بستگی دارد. جامدی که بر روی سطح آن جذب اتفاق می افتد جاذب یا سوسترا می نامند و مایع جذب شده را مجذوب می نامند. جذب سطحی بر روی سطح مشترک جامد مایع به وقوع می پیوندد.

جامدهای جاذب معمولاً به شکل گرانول (ذرات کروی شکل با قطر چند میلی متر) مصرف می شوند و اندازه آنها از ۱۲ میلی متر قطر تا ۵۰ میکرومتر متغیر است. بسیاری از جامدات این خاصیت را دارند که بتوانند مقداری گاز یا ماده حل شده در حلالی را، جذب نمایند [۱۲].

۲-۷-۲-۱ گستره جذب سطحی

برای بررسی میزان جذب می‌توان از روشهای مختلف استفاده کرد:

[۱] ایزوترم جذب: رابطه بین غلظت سطحی ماده جذب شده و فشار تعادلی را در دمای ثابت بیان میکند.

[۲] ایزوبار جذب: رابطه بین غلظت سطحی ماده جذب شده و دما را در فشار ثابت بیان می‌کند.

[۳] ایزوستر جذب: رابطه بین فشار تعادلی و دما را به ازای مقدار مشخص از ماده جذب شونده مورد بحث قرار می‌دهد.

۳-۷-۲-۱ تعادل جذب

جذب مولکولها را می‌توان همانند یک واکنش شیمیایی به صورت زیر بیان کرد :



که در آن A جزء جذب شونده، B جسم جاذب AB ترکیبات جذب شونده می‌باشند. در اثر عمل جذب مقداری از ماده حل شده در محلول به طرف فاز جامد و بالعکس رفته و در نتیجه یک تعادل دینامیکی بین ماده حل شده باقی مانده در محلول با مقدار همان ماده در سطح جاذب برقرار می‌شود و تعادل از نظر ترمودینامیکی در چنین سیستمی هنگامی برقرار است که جاذب و جذب شونده و حلال به حداقل انرژی آزاد برسند.

توزیع ماده حل شده بین محلول و سطح جاذب به صورت (qe) تابعی از (ce) در دمای ثابت را ایزوترم جذب می‌گویند، ایزوترم جذب تابعی از غلظت ماده حل شده در دمای ثابت است که به طور معمول مقدار (qe) با افزایش غلظت ماده حل شده در محلول افزایش می‌یابد.

$$(q_e = f(c_e))$$

که در آن:

c_e : غلظت تعادلی جذب شونده در محلول (میلی گرم بر لیتر)

q_e : مقدار ماده جذب شده به ازاء واحد وزن جسم جاذب (میلی گرم بر گرم) [۱۵]

۴-۷-۲-۱ خصوصیات جذب شونده

مهمترین ویژگی هایی از مواد جذب شونده که بر ایزوترم ها اثر می‌گذارند عبارتند از:

(الف) اندازه و جرم مولکولی جذب شونده

(ب) حلالیت و درصد یونیزاسیون جذب شونده

(ج) غلظت جذب شونده

(د) آب گریز بودن یا آب دوست بودن جذب شونده

(ه) بار روی سطح جذب شونده

(و) نوع ترکیب (آلی یا معدنی)

۱-۲-۷-۵ خصوصیات عمومی جاذب ها

مهمترین خصوصیات عمومی جاذب ها عبارتند از:

الف) تخلخل

ب) جذب برگشت پذیر

ج) خلوص بالا

د) پایداری شیمیایی

ه) تماس خوب سطح با محلول نمونه

۱-۲-۷-۶ قدرت جذب یک ماده

قدرت جذب یک ماده تابع عوامل زیر است:

سطح تماس

با افزایش سطح تماس مقدار جذب افزایش می‌یابد، بهترین جذب کننده ها موادی هستند که ذرات ریزتری داشته باشند و به عبارت دیگر سطح تماس بیشتر داشته باشند. از میان مهم‌ترین جذب‌کننده‌ها می‌توان ژل، سیلیس، کربن اکتیو را نام برد.

غلظت

مقدار ماده جذب شده برای واحد جرم جذب کننده تابعی از غلظت ماده حل شده می‌باشد. بررسی این دو کمیت در دمای ثابت منجر به بدست آوردن کمیت ایزوترم جذب سطحی می‌شود. این ایزوترم ها توسط افراد مختلفی بررسی شده است که مهم‌ترین آن‌ها ایزوترم فرنلش می‌باشد.

دما

افزایش دما اصولاً باعث کاهش جذب سطحی می‌شود مگر در مواردی که جذب سطحی همراه با واکنش شیمیایی باشد.

نوع ماده جذب شده و جاذب

نوع ماده جذب شده و جاذب در جذب سطحی تاثیرگذار است به طوری که بعضی از مواد جاذب قدرت جذب زیاد نسبت به ماده حل شده به خصوص از خود نشان می‌دهد، در حالی که نسبت به ماده دیگر قدرت جذب کمتری دارند. حالت ماده جذب شده و جاذب حالت ماده جذب شده و جاذب، همراه بودن آن با واکنش شیمیایی، برگشت پذیر بودن و یا برگشت ناپذیر بودن واکنش آنها نیز در جذب سطحی تاثیرگذار است [۲۰].

۱-۳ اهمیت و ضرورت تحقیق

آب و خاک با مواد آلی مانند BTEX که ناشی از نشت مخازن نفتی و یا دفع زباله خطرناک آلوده می‌شود از آنجا که BTEX ها قابل اشتعال سمی و سرطان زا هستند وجود مقادیر بیش از حد BTEX در محیط آبی ممکن است تاثیرات سوء بر کیفیت آب و در نتیجه به خطر انداختن بهداشت عمومی خدمات رفاهی داشته باشد در نتیجه حذف این آلاینده ها از محیط‌های آبی از اولویتهای مهم است. با توجه به خواص نانولوله‌های کربنی و کاربرد این مواد در حذف این آلاینده‌ها از محیط آبی لذا بررسی کارایی نانولوله‌ها در پاکسازی آب از اهمیت بسزایی برخوردار است که این تحقیق در راستای بررسی این مورد قرار گرفته است.

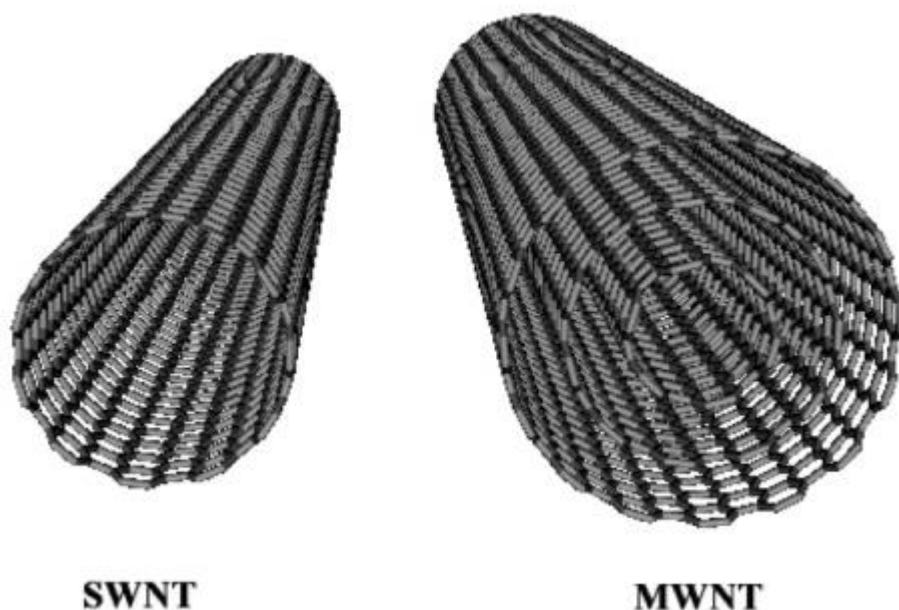
۱-۳-۱ نانولوله‌های کربنی

یکی از اکتشافات بزرگ مربوط به فن‌آوری نانو، کشف نانولوله است. در سال ۱۹۹۱ دانشمندی به نام سومیو ایجیما به طور کاملاً اتفاقی، ساختار دیگری از کربن را کشف و تولید کرد که خواص منحصر به فردی دارد. وی در ابتدا این ساختار را نوعی فولرن تصور نمود که در یک جهت کشیده شده است. اما بعدها متوجه شد که این ساختار، خواص متفاوتی از فولرن‌ها دارد و به همین دلیل آن‌را، نانولوله کربنی نامید. نانولوله‌ها صفحاتی از اتم‌های کربن هستند که درون قسمتی غلطک مانند حرکت می‌کنند و در ظاهر شبیه توری‌های سیمی هستند که بر روی یک سمت آن‌ها پوششی قرار گرفته باشد کربن نانولوله کربنی تو خالی است. نانولوله‌های کربنی از منابع کربنی مانند گرافیت یا گازهای هیدروکربنی بوسیله روش‌هایی مانند تخلیه الکتریکی و فرسایش لیزری^۱ ساخته می‌شوند. این مواد به علت داشتن خواصی مانند سطح ویژه زیاد، استحکام زیاد (حدوداً ۵۰ برابر فولاد) و خصوصیات الکتریکی و الکترونیکی استثنایی موارد کاربرد زیادی از جمله استفاده به عنوان پایه کاتالیست، تقویت مکانیکی پلیمرها و کامپوزیت‌ها و ساخت قطعات الکترونیکی دارند. آن‌ها ۱۰ برابر از فولاد محکم‌تر هستند در حالیکه وزنشان یک ششم وزن فولاد است. این امتیاز باعث شده است که اولین انتخاب برای ساختن پل‌ها، هواپیماها و حتی سفینه‌های فضایی باشند. تنها مشکل این است که بزرگترین نانولوله‌ای که در آزمایشگاه ساخته می‌شود تنها چند میلی‌متر است. اما این مسئله باعث شده که در مورد ماشین‌های کوچک، نانولوله‌های کربنی ایده‌آل باشند. کربن نانولوله‌ها دو نوع هستند: نانولوله‌های تک دیواره ای^۲ و چند دیواره ای^۳ که به ترتیب در سال ۱۹۹۱ و ۱۹۹۳ کشف شدند. نوع چند دیواره‌ای از الیاف گرافیتی ساخته می‌شود در حالی که نانولوله‌های تک دیواره ای از الیاف فولرن کشیده شده تشکیل شده اند. از زمان کشف این مواد کاربردهای مختلفی پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان استفاده از نوع چند دیواره ای را در نوک ای. اف. ام حامل و در مورد نوع تک دیواره به منظور استفاده در وسایل الکترونیکی یا به عنوان محیط مناسب جهت ذخیره هیدروژن اشاره نمود. نانولوله‌های تک دیواره از دیواره‌های استوانه ای گرافن به قطر ۱ تا ۲ نانومتر تشکیل شده است. نوع چند دیواره ای، دیواره‌های ضخیم تری دارد و از چندین استوانه هم محور گرافن که با فاصله ۳۴ نانومتر (در حد فاصله لایه‌های گرافیت) از هم جدا شده اند، تشکیل گردیده است. قطر خارجی نانو لوله چند دیواره ای ۲ تا ۲۵ نانومتر و سوراخ داخلی آن در محدوده ۱ تا ۸ نانومتر قرار دارد و ما بین لایه‌های منفرد گرافیت هیچ‌گونه نظم سه بعدی وجود ندارد. طول متوسط نانو لوله می‌تواند چندین میکرون باشد [۲۳ و ۲۴ و ۲۵].

¹ Laser ablation

² Single wall carbon nanotube

³ Multi wall carbon nanotube



SWNT

MWNT

شکل ۱ - ۱ نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره [۱۰]

۱-۳-۲ کاربردهای نانولوله‌های کربنی

۱-۳-۲-۱ تقویت کننده در کامپوزیت ها

نانولوله ها یکی از مستحکم ترین مواد به شمار می‌روند. این موضوع، کاربرد آن‌ها را به عنوان ماده‌ی پرکننده در تولید نانوکامپوزیت‌ها به خوبی روشن می‌سازد. کامپوزیت‌های با پایه نانولوله کربنی دارای نسبت استحکام به وزن بالا هستند و مصارف گسترده ای را در صنعت خواهند داشت.

۱-۳-۲-۲ نمایشگرهای تشعشع میدانی

یکی از مشکلات دستگاه‌های نشر میدان امروزی، عدم پایداری میدان‌های تولیدی در بازه‌های زمانی طولانی است. این مشکل را می‌توان با استفاده از نانولوله کربنی حل نمود. بیش از ۷۰۰ مقاله تحقیقاتی در رابطه با کاربردهای نشر میدان نانولوله‌های کربنی منتشر شده است. این آمار بیانگر اهمیت موضوع است. برای مثال، مزایای استفاده از نمایشگرهای تولید شده با نانولوله کربنی نسبت به نمایشگرهای کریستال مایع، سرعت واکنش بالاتر نسبت به محرک‌های الکتریکی، مصرف انرژی کمتر، درخشندگی مناسب تر، میدان مغناطیسی پایین در هنگام روشن کردن دستگاه و دمای کاری بالاتر است.

۱-۳-۲-۳ نانولوله‌های تک دیواره در صنعت الکترونیک

نانولوله‌ها به میزان قابل توجهی سخت و قوی بوده و هادی جریان الکتریسیته و گرما می‌باشند. این خواص سبب استفاده از این مواد در صنعت الکترونیک شده است. نانولوله‌های کربنی سیم‌های مولکولی بزرگی هستند که الکترون می‌تواند آزادانه در آن حرکت کند و رفتار آنها پیچیده است. در این راستا رفتار نانولوله‌های چند دیواره بسیار پیچیده‌تر از تک دیواره است زیرا لایه‌های کناری روی یکدیگر تأثیر می‌گذارند. مدل سازی چنین اثراتی از موضوعات تحقیقاتی در حال حاضر می‌باشد. محققان امیدوارند که ابعاد سیم‌ها یا قطعات را از طریق جایگزینی با نانولوله به حدود نانومتر یا کمتر برسانند. این قطعات در کنار مدارات الکترونیکی می‌توانند خیلی سریع تر و با توان کمتر از مدارات کنونی کار

کنند. لامپ‌های تولید شده با نانولوله‌های کربنی هزینه تولید کمتری دارند. به علاوه عمر طولانی تر و ثبات رنگ بیشتر نسبت به لامپ‌های معمولی، از مزایای دیگر این لامپ‌ها می‌باشد [۳۱ و ۳۲].

۱-۳-۳-۱ کاربردهای فناوری نانو در پاک‌سازی و حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی

اخیرا با ورود فن‌آوری‌های نوین از قبیل زیست فن‌آوری و نانو فن‌آوری، مواد و راهکارهای جدیدی برای تصفیه آب و نیز آب و فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی معرفی شده و یا می‌شوند. کاربردهای فن‌آوری نانو در این خصوص عبارتند از: نانو فیلترها، نانو فتوکاتالیست‌ها، مواد نانو حفره‌ای، نانو ذرات، نانو سنسورها، توانایی‌های این فناوری در تصفیه آب و با توجه به انواع آلودگی‌های نقاط مختلف ایران مورد ارزیابی قرار گرفته است. در گذشته نه چندان دور اهداف تصفیه خانه‌های آب آشامیدنی کاهش مواد معلق و زدودن عوامل زنده بیماری را در آب بود که با روشهای متداول فیلتراسیون و گندزدایی قابل حصول بوده اند. لیکن با افزایش غلظت مواد ریزدانه، ترکیبات ازته، مواد آلی و معدنی و فلزات سنگین به منابع آب روش‌های متعارف جواب‌گوی نیاز تصفیه خانه‌ها نبوده و لازم است از فرایندهای نسبتا جدید در تصفیه خانه‌ها استفاده شود. مفهوم فن‌آوری نانو به حدی گسترده است که بخش‌های مختلف علوم و فن‌آوری را تحت تأثیر خود قرار داده و در عرصه‌های مختلف از جمله محیط زیست کاربردهای وسیعی یافته است.

۱-۳-۳-۱-۱ نانو فیلترها

تاریخچه نانو فیلتراسیون به دهه هفتاد میلادی زمانی که غشاهای اسمز معکوس با فشارهای نسبتا پایین همراه با جریان آب تصفیه‌ای قابل قبول، بسط و توسعه پیدا کردند باز می‌گردد. استفاده از فشارهای بسیار بالا در فرآیند اسمز معکوس، اگر چه منجر به تهیه آب با کیفیت بسیار عالی می‌شد، ولیکن به همان نسبت هزینه گزاف انرژی مصرفی عاملی نگران کننده به شمار می‌آمد. در نتیجه، تهیه آب با استفاده از این روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبود. بنابراین استفاده از غشاهایی با میزان درصد حذف پایین تر ترکیبات محلول، اما با قدرت نفوذ آب بیشتر و به طبع آن، افزایش حجم آب تصفیه شده با کیفیتی مطلوب (در حد استانداردهای مورد نظر) در فن‌آوری جداسازی یک پیشرفت قابل ملاحظه، به شمار می‌آمد. از این رو غشاهای اسمز معکوس با فشار پایین، به عنوان غشاهای نانو فیلتراسیونی شناخته شدند. نانو فیلتراسیون فرآیند غشایی جدیدی است که خواص آن بین فرایندهای اسمز معکوس^۱ و اولترافیلتراسیون^۲ قرار دارد و در اختلاف فشار پایین (۱۰-۲۰ بار) قابل استفاده می‌باشد. به علت عمل نمودن در فشار پایین و بازیابی بالاتر، هزینه‌های عملیاتی و نگهداری این فرآیند به مواد شیمیایی نیاز نبوده و پساب تولیدی فشرده و غلیظ می‌باشد. لذا هزینه حمل و نقل و دفع آن کمتر است. به کمک تجهیزات خاص غشاءها به طور خودکار تمیز می‌شود. در مورد فرآیند نانو فیلتراسیون، هزینه انرژی به مراتب از اسمز معکوس کمتر می‌باشد. نکته حائز اهمیت در مورد نانو فیلترها نسبت به سایر غشاءها، قدرت انتخاب گری در حذف یون هاست. غشاهای نانو فیلتراسیون معمولا از دو لایه تشکیل می‌شود. لایه نازک و متراکم عمل جداسازی و لایه محافظ، عمل حفاظت در برابر فشار سیستم را انجام می‌دهد. این غشاءها معمولا در دو نوع باردار و غیرباردار موجود هستند. مکانیسم اصلی در حذف ملکول‌های بدون بار،

¹ Reverse Osmosis

² Ultrafiltration

خصوصاً ترکیبات آلی بر پایه غربال‌سازی استوار می‌باشد. در حال که حذف ترکیبات یونی به دلیل برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین سطح غشا و گونه‌های باردار، حذف می‌شوند [۲۸]. امروزه غشاهای نانوی تجاری، در اشکال متفاوتی استفاده می‌گردند. این اشکال شامل، سیستم‌های مارپیچی، صفحه‌ای، جعبه‌ای، لوله‌ای و فیبری می‌باشد. شکل هر یک از غشاهای نانویی براساس نوع غشا و نانویی براساس نوع غشا و به منظور بالا بردن بازده و عملکرد آن انتخاب می‌گردد. نانو فیلترها برای حذف محدوده وسیعی از ترکیبات به کار گرفته شده است، از جمله:

- ❖ حذف آفت کش‌ها از جمله آترازین، سیمازین، دیورن و ایزوپرتورن
- ❖ حذف ترکیبات آلی فرار مانند مشتقات کلردار آلی سبک مانند کلروفرم، تری‌کلرواتیلن و تتراکلرواتیلن
- ❖ حذف محصولات جانبی حاصل از واکنش گندزدا با ترکیبات آلی آب از جمله هالومتان‌ها
- ❖ حذف کاتیون‌ها و سختی
- ❖ حذف کروم (VI)، اورانیم، آرسنیک
- ❖ حذف آنیون‌ها

نانومواد در مقایسه با مواد در ابعاد بزرگ دارای سطوح بسیار وسیع تری هستند. به علاوه این مواد قادر به بر هم‌کنش با گروه‌های شیمیایی مختلف به منظور افزایش میل ترکیبی آنها با ترکیبات ویژه می‌باشند. همچنین نانومواد می‌توانند به عنوان لیگندهای قابل بازیافت با ظرفیت و عملکرد انتخابی بسیار بالا برای یون‌های فلزی سمی به هسته‌های رادیواکتیو، حلال‌های آلی و معدنی به شمار می‌آیند. جاذب‌ها به طور وسیعی به عنوان جداساز محیطی در خالص‌سازی آب و برای حذف آلاینده‌های آلی از آب آلوده استفاده می‌شدند. تحقیقات وسیعی در این زمینه صورت گرفته است از جمله می‌توان به کاربرد نانو لوله‌های کربنی تک دیواره برای حذف یون‌های سنگین مانند سرب، مس و کادمیوم، کیتوسان با گروه‌های عاملی فسفات‌ه برای حذف سرب، ترکیب کربن نانولوله- اکسید سدیم برای حذف آرسنیک، زئولیت‌های تعویض یون NaP1 برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های معدنی اسیدی، نانو مواد کربنی برای جذب مواد آلی فرار، رنگ‌های آلی و ترکیبات آلی و ترکیبات آلی کلره، فولرن برای جذب ترکیبات آروماتیک چند حلقوی مانند نفتالین اشاره نمود [۴۲].

۱-۳-۳-۲ نانو مواد حفره‌ای

مواد نانو حفره‌ای به عنوان یک زیر مجموعه مواد نانو ساختار با دارا بودن سطح منحصر به فرد، شکل ساختمانی و خواص حجمی در زمینه‌های مختلف از جمله، فرایندهای تعویض یونی، جداسازی، کاربردهای کاتالیستی، ساخت حسگرها، ایزولاسیون ملکولی‌های زیستی و خالص‌سازی کاربرد دارند. به طور کلی مواد نانو حفره‌ای را می‌توان براساس دامنه قطر منافذ نانویی به سه دسته میکروپور^۱، مزوپور^۲ و ماکروپور^۳ تقسیم نمود. براساس سیستم آیوپاک، حفره‌های مواد میکروپور دارای قطری کمتر از ۲ نانومتر می‌باشند. مزوپورها دارای حفره‌های به قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر و ماکروپورها دارای

¹ Micro pore

² Meso pore

³ Macro pore

حفره هایی با قطر بیشتر از ۵۰ نانومتر هستند. مواد نانوحفره ای را می توان براساس جنس، از قبیل آلی یا معدنی، سرامیک یا فلز و یا خواص آنها دسته بندی نمود. در سیستم های پلیمری، سرامیکی و یا کربنی نیز مشابه این چنین حفره هایی دیده می شود که البته شکل حفره ها در آن متفاوت هست. در واقع جنس ماده، شکل حفره ها، اندازه آنها و توزیع و ترکیب حفره ها است که در نهایت مشخص کننده نوع کاربرد ماده نانو حفره ای می باشد.

این مواد شامل کربن های نانوحفره ای ترکیبات دارای کاربردهای متنوعی از جمله، جذب گازهای آلاینده، بسته های کاتالیزتی، فیلترهای تصفیه آب، مخزن نگهداری گاز و غیره باشند. زئولیت های نانوحفره ای که عمده کاربرد آنها در فرایندهای تصفیه ای آب (شامل تصفیه آب شرب و پساب های صنعتی) حذف یون های فلزات سنگین می باشد. عمده کاربرد پلیمر های نانوحفره ای براساس عملکرد آنها به عنوان جاذب تعریف می گردد. از جداسازی ملکول های آلی خاص از سیستم های بیولوژیکی تا کاربرد آنها را در تصفیه آب به منظور حذف آلودگی های ناشی از ترکیبات آلی نظیر فنل ها شامل می شود.

کاربرد نانو ذرات

- ❖ حذف آرسنیک با نانو ذرات سریم
- ❖ حذف آرسنیک با نانو ذرات اکسید آهن
- ❖ حذف کروم با نانو ذرات آهن
- ❖ حذف مس، کبالت و نیکل با نانو ذرات آهن
- ❖ حذف ترکیبات آلی با نانو ذرات آهن
- ❖ حذف آلاینده ها با نانو ذرات آهن در محل
- ❖ کاهش نیترات با نانوذرات دوفلزی پالادیم- مس
- ❖ گندزدایی آب با نانو ذرات نقره [۴۱].

۱-۳-۳-۳ نانو سنسورها در تصفیه آب و پساب

از آنجائی که بسیاری از خواصی که انتظار می رود توسط سنسورها اندازه گیری شود در سطح مولکولی یا اتمی هستند از نانوتکنولوژی در کاربردهای حسگری یا شناسایی استفاده زیادی می شود. سنسور هایی که در ابعاد نانومتری ساخته شده اند از حساسیت فوق العاده ای برخوردارند، عملکرد انتخابی دارند و پاسخ دهنده می باشند. بنابراین تأثیر فن آوری نانو بر سنسورها فوق العاده عمیق و گسترده است. به طور کلی به منظور کنترل بوی ناخوشایند، لازم است تا اندازه گیری هایی مبنی بر میزان بوی منتشر شده انجام شود. ترکیبات بسیاری در بوهای ناشی از تصفیه پساب شناسایی شده اند. به طور نمونه این ترکیبات عبارتند از: ترکیبات کاهش یافته گوگرد یا نیتروژن، اسیدهای آلی، آلدئیدها یا کتون ها. در سال های اخیر سنسور های تجارتي مجموعه ای که بینی الکترونیکی نامیده می شوند برای شناسایی میکرو ارگانیزم ها و فلزات سنگین در آب آشامیدنی (مانند کادمیوم، سرب و روی) و به منظور شناسایی و تعیین مشخصات بوهای ناشی از مخلوط بخار جمع شده در بالایی يك جامد یا مایع موجود در يك محفظه در بسته، تولید شده اند. این سنسورها روش سریع تر و نسبتاً ساده ای را برای پیگیری تغییرات در کیفیت آب و فاضلاب صنعتی فراهم می آورند.

۱-۳-۴ نانوفتوکاتالیست

فتوکاتالیست ماده‌ای است که در اثر تابش نور بتواند منجر به بروز یک واکنش شیمیایی شود، در حالی که خود ماده، دست خوش هیچ تغییری نشود. فتوکاتالیست‌ها مستقیماً در واکنش‌های اکسایش و کاهش دخالت ندارند و فقط شرایط موردنیاز برای انجام واکنش‌ها را فراهم می‌کنند. تیتانیم دی‌اکسید با دامنه اندازه بین خوشه‌ها تا کلونیدها – پودرها و تک بلوهای بزرگ، نزدیک به یک فتوکاتالیست ایده‌آل است و تقریباً تمامی این خصوصیات را دارد. تنها استثناء آن این است که نور مرئی را جذب نمی‌کند. نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، بر سطح زیرلایه‌های مناسبی از جمله شیشه و یا ترکیبات سیلیسی، پوشش داده می‌شوند و در حوضچه‌های تحت تابش نور ماوراء بنفش، قرار می‌گیرند. بسیاری از آلاینده‌های موجود در آب‌های صنعتی که تیتانیم دی‌اکسید آن‌ها را با آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌کند عبارتند از: آلکان‌ها، آلکن‌ها، آلکین‌ها، اترها، آلدئیدها، الکل‌ها، ترکیبات آمینی، ترکیبات سیانییدی، استرها و ترکیبات آمیدی [۴۵ و ۴۷].

۱-۴ اهداف تحقیق

بررسی توانایی نانولوله‌های کربنی در حذف آلوده‌کننده‌های آروماتیک از آب دریا

۱-۵ فرضیه‌های تحقیق

نانو لوله کربن به دلیل ساختار آروماتیک توانایی جذب ترکیبات آروماتیک را دارد و به دلیل عدم انحلال پذیری در آب به راحتی قابل جداسازی هستند.

۱-۶ سؤالات تحقیق

[۱] توانایی نانو لوله‌های کربنی در حذف مقادیر جزئی آلوده‌کننده‌های آروماتیک چقدر است؟

[۲] نهایت میزان جذب این آلاینده‌ها به چه میزان است؟

۱-۷ جنبه جدید بودن و نوآوری در تحقیق

نانو لوله‌های کربنی به عنوان نوع جدیدی از مواد جاذب سطحی با توجه به توانایی‌های برجسته‌شان برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی از حجم زیادی از فاضلاب‌ها و محیط‌های آبی و به عنوان روشی کارآمد و مقرون به صرفه توجه گسترده‌ای را بخود جلب کرده‌اند که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این تحقیق تاثیر زمان، pH بهینه و وزن بهینه جاذب برای آلاینده‌های مورد نظر مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

فصل دوم

پیشینه تحقیق

۲-۱ روشهای سنتز نانو لوله‌های کربنی

این یک نگرانی جهانی است که آب و خاک با مواد آلی مانند BTEX (بنزن (B)، تولوئن (T)، اتیل بنزن (E)، و ایزومرهای اکسیلن (X)) ناشی از نشت مخازن ایستگاه‌های ذخیره سازی یا صنعت نفتی و دفع نادرست زباله‌های خطرناک آلوده شود. از آنجا که BTEX ها قابل اشتعال، سمی و سرطان زا هستند، وجود مقادیر بیش از حد BTEX در محیط آبی ممکن است تا حد زیادی تاثیر سوء بر کیفیت آب و در نتیجه به خطر انداختن بهداشت عمومی و خدمات رفاهی داشته باشد. در نتیجه، درمان فاضلاب پایدار، کارآمد و مقرون به صرفه برای BTEX به میزان قابل توجهی مورد نیاز است [۱۲].

نانولوله‌های کربنی، به عنوان نوع جدیدی از مواد جاذب سطحی با توجه به توانایی‌های برجسته شان برای حذف آلاینده‌های مختلف آلی و غیر آلی از حجم زیادی از فاضلاب توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. نانولوله‌های کربنی، عضو جدیدی از خانواده کربن، برای اولین بار توسط Iijima در ۱۹۹۱ کشف شدند. از آن زمان به بعد، نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص فیزیوشیمیایی منحصر به فرد از جمله عملکرد مکانیکی، حرارتی، قطر و طول لوله ها و ریز ساختار، یا ساختار نانو مورد توجه تحقیقات قابل توجهی شده اند و مواد قرن ۲۱ نامگذاری شده اند. به دلیل ساختار بسیار متخلخل و توخالی، سطح بزرگ خاص، گروه عملکردی سطح و سطوح آب‌گریز، نانولوله‌های کربنی تعاملات قوی با ترکیبات آلی و یونهای فلزی سنگین از خود نشان می‌دهند. جهت تعیین اثرات تخریبی این مواد روی محیط زیست و سلامتی، نیاز است تا تاثیر نانولوله‌های کربنی روی آلاینده‌های زیست محیطی متداول شامل آلاینده‌های آلی و غیر آلی بررسی شود. برای حذف آلاینده‌های مختلف آلی در محیط زیست، جذب ترکیبات آروماتیک مانند BTEX، پلی آروماتیک ها، کلرو فنول ها، ۱، ۲ - دی کلرو بنزن ها، نیترو بنزن ها، ترکیبات فنلی، آمینو اسید، علف کش، مواد طبیعی آلی و رنگینه ها در نانولوله‌های کربنی بررسی تجربی یا عددی شده است [۲۲و۳۸].

ظرفیت جذب آلاینده‌های آلی از طریق نانولوله‌های کربنی عمدتاً به ساختار منافذ و وجود گروه‌های عملکردی سطح نسبت داده می‌شود. اصلاح اکسیداسیون شیمیایی این مواد نقش مهمی در تغییرگستره سطح و توزیع اندازه‌ی منافذ، و در نتیجه، ظرفیت جذب دارد. اگر چه روابط بین جذب و گستره سطح و همچنین حجم منافذ آن‌ها قابل ساخته شدن می‌باشد، تغییرات در ساختار و اندازه منافذ ممکن است به تراکم مواد جاذب سطحی به درجات مختلف منجر شود. اکسیداسیون شیمیایی نانولوله‌های کربنی نیز بر حداکثر ظرفیت جذب به دلیل تغییر در مورفولوژی سطح و گروه‌های عملکردی سطح تأثیر می‌گذارد. ناخالصی‌های فلزی، کربن آمورف (بی شکل)، و کاتالیزور مواد نگهدارنده پس از فرایند اکسیداسیون حذف و ویژگی‌های سطح با توجه به حضور گروه‌های جدید عملکردی سطح تغییر می‌کند. اصلاح نانولوله‌های کربنی با خواص فیزیوشیمیایی خاص می‌تواند به آسانی توسط اصلاح شیمیایی یا درمان حرارتی به منظور ایجاد بهترین عملکرد برای مقاصد خاص قابل دستیابی است. اگر چه اکسیدان‌های شیمیایی می‌توانند ناخالصی‌ها را به طور موثر حذف کنند اما، به ساختار منافذ صدمه می‌زنند و گروه‌های سطحی حاوی اکسیژن بر روی نانولوله‌های کربنی تا حدی وارد می‌کنند، درجه آسیب ساختار منافذ و میزان گروه‌های حاوی اکسیژن تا حد زیادی تحت تأثیر غلظت اکسیدان و شرایط تجربی قرار دارد. در حال حاضر بررسی‌های تئوری و آزمایشگاهی روی نانولوله‌های کربنی و خواص و کاربرد آن‌ها در نواحی با چند نظم متفاوت به میزان قابل توجهی افزایش است. به دلیل افزایش سرمایه‌گذاری و قابلیت استفاده در کاربردهای گوناگون، این مواد به سرعت و به طور گسترده در محیط زیست نیز استفاده می‌شوند. چندین پژوهش نشان دادند که این مواد برای انسان‌ها و دیگر موجودات زنده سمی هستند و حضورشان در محیط زیست بر روی رفتار فیزیکی آلاینده‌های متداول زیست محیطی از قبیل یونهای فلزی سنگین (که توسط Rao بیان شده است) و ترکیبات آلی (توسط Pan و Xing) تأثیر جدی می‌گذارد [۴۹].

نانولوله‌های کربنی خواص عالی و پتانسیل‌های کاربردی را از خود نشان می‌دهند که بستگی به ساختار و ابعاد آنها دارد. سنتز در مقیاس بالا و کنترل ریزساختار، از جمله موضوعات اصلی در این زمینه است. برای سنتز این مواد، فن‌آوری‌های امروزی بر پایه تجمع فاز گازی انواع کربن آلوتروپ‌های است که از

پیش ماده‌های کربنی گوناگون به وسیله روش‌هایمانند تخلیه قوسی و تبخیر لیزری کربن‌های خالص کاتالیزوری یا شکست همراه با انفجار هیدروکربن‌ها، تجزیه ترکیبات آلی - فلزی و فرایند هیدروترمال تولید می‌شود.

نانو لوله تک جداره از يك ورقه‌ی گرافیت پیچیده به صورت استوانه به وجود آمده که دو سر آن به حالت کروی مسدود است. تفاوت نوع چند جداره به وجود آمده که درون هم قرار دارند. در میان انواع روش‌های تولید نانو تیوب کربنی تک جداره، سه روش از اهمیت و ارزش بالاتری برخوردار دارند. این روش‌ها عبارتند از:

[۱] قوس الکتریکی^۱

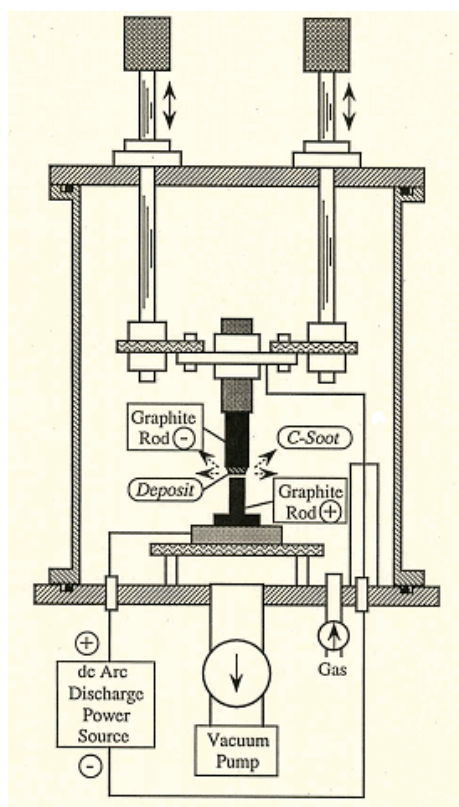
[۲] رسوب گذاری بخار شیمیایی^۲

¹ Arc Discharge

² Chemical Vapor Deposition or CVD

۱-۱-۲ روش قوس الکتریکی

روش قوس الکتریکی همان روشی است که توسط سومیو ایجیمیا برای اولین بار به کار برده شد، با این وجود مقدار محصول به وجود آمده در این روش بسیار پایین است. ولی در روش رسوب گذاری بخار شیمیایی می توان محصول بیشتری را به دست آورد. و به همین دلیل پیش بینی می شود که در آینده برای تولید انبوه نانو لوله ها در مقیاس صنعتی به کار رود. در روش قوس الکتریکی از دو الکترود گرافیت استفاده می شود و آن ها را در فاصله کمی از یکدیگر قرار می دهند به دلیل اینکه خلوص بدست آمده در روش ایجیمیا بسیار پایین بود Journet و همکارانش در سال ۱۹۹۷ تغییر در روش بکار رفته توسط ایجما را بررسی کردند و با بهینه کردن پارامتر های تولید توانستند نانولوله های تک دیواره با خلوص و راندمان بالا به دست آورند. آن ها از آند گرافیتی با قطر ۱۶ و طول ۴۰ میلی متر و هم چنین کاترود دیگری با قطر ۱۶ و طول ۱۰۰ میلی متر به عنوان کاتد استفاده کردند و نیز برای به دست آوردن نانولوله های تک جداره میان آند کاتالیست نیکل پر گردید. عمود بودن یا در امتداد هم قرار داشتن کاتد و آند تاثیر چندانی در سنتز ندارد.



شکل ۲ - ۱ شماتیک روش قوس الکتریکی [۵۲]

برای اجرای قوس الکتریکی باید محیط اطراف دستگاه را ابتدا خلا کرده و سپس در فشاری پایین (معمولاً بین ۲۶۰ تا ۳۶۰ torr) از هلیوم و یا آرگون که گازهای بی اثر هستند پر کرد. یکی از عوامل مهم در

¹ Laser Vaporization

سنتز نانولوله‌ها به روش قوس الکتریکی پایداري قوس الکتریکی اعمال شده و نیز مقدار شدت جریان و ولتاژ است که می‌تواند در مقدار محصول بدست آمده موثر باشد. در صورتی که محصول مورد نظر نانو تیوب‌های چندجداره باشد دیگر اجباری در استفاده از کاتالیزگرها نیست با اینکه محصول به دست آمده توسط روش قوس الکتریکی به دلیل محدود بودن وسایل آزمایش بسیار کم است، این روش توسط بسیاری از پژوهشگران اجرا می‌شود زیرا مقدار محصول برای یک کار تحقیقی روی نانولوله اهمیت خاصی ندارد بلکه آنچه مهم است خلوص محصول و کامل بودن ساختار آن است. که روش قوس الکتریکی تا حد زیادی این مشکل را بر طرف می‌کند و اما مشکل دیگر در روش قوس الکتریکی تکنیک خلا است که در بسیاری از آزمایشگاه‌های سطح پایین امکان آن وجود ندارد و نیز استفاده از هلیوم و آرگون که هر دو گازهای گرانی هستند، هر چند در بعضی از روش‌ها از گاز هیدروژن استفاده شده است ولی این مورد تاثیر چندانی نداشته و مشکل بوجود آمده دیگر امکان انفجار و خطرات جانبی هیدروژن است. پایداري قوس الکتریکی عامل مهمی در سنتز به شمار می‌آید با این وجود استفاده از یک منبع تغذیه ی DC میتواند تاثیر خوبی در سنتز داشته باشد و آزمایشات نشان داده است هر چند اندازه ی شدت جریان نسبت به اختلاف پتانسیل بیشتر باشد شرایط بهتر است ولی رسیدن به چنین جریان‌هایی بسیار مشکل است.

یکی از موضوعات و پارامترهای مهم برای پژوهشگرانی که می‌خواهند از نانولوله‌ها استفاده کنند خلوص محصول است و همچنین اینکه در سطح مقدار بیشتری نانولوله قرار گرفته باشد، تا بتوانند آزمایش‌های کیفی خود را با دقت بالاتری انجام دهند. در روش قوس الکتریکی هنگام ایجاد قوس در اطراف کاتد و آند به دلیل اختلاف پتانسیل و جریان، دما تا حد قابل توجهی بالا می‌رود، این مقدار به اندازه‌ای است که گرافیت (در حالت کلی کربن) روی آند بخار شده و سپس روی کاتد می‌نشیند. از آنجا که در اطراف کاتد و آند گاز قرار دارد در نتیجه این افزایش دما بر گاز نیز اثر گذاشته و دمای آن را افزایش می‌دهد. در نتیجه در اطراف محیطی نه به شکل گاز بلکه به شکل حالت چهارم ماده پلاسما به وجود آمده است. با افزایش دما تعداد اتم‌های خنثی کاهش یافته در حقیقت میزان بارهای آزاد دما تعداد اتم‌های خنثی کاهش یافته در حقیقت میزان بارهای آزاد افزایش می‌یابد. اما نکته مهم در پلاسما اثرات میدان مغناطیسی بر آن‌ها است. به وسیله میدان مغناطیسی می‌توان پلاسما را در یک منطقه محصور کرد. این جلوگیری از برخورد پلاسما با دیواره طرف که در راکتور که در راکتور گداخت گرمایی از آن استفاده میشود می‌تواند در سنتز نانولوله‌ها بسیار موثر واقع شود. می‌توان فرض کرد اطراف الکتروده‌های گرافیتی را با یک میدان مغناطیسی حاصل از چهار آهن ربا احاطه شده است، در این صورت وجود میدان سبب می‌شود پلاسمای وجود آمده به دیوارها برخورد نکند و فقط در محدوده‌ی گرافیت‌ها دما افزایش می‌یابد که این امر باعث کمک به تبخیر بهتر و سریع‌تر آند می‌شود و در کل سنتز حالت بهتری به خود می‌گیرد. در این مورد دیگر جنس ظرف اهمیت خاصی ندارد.

برخی از محققان در جهت تلاش برای حذف تکنیک خلا و هم چنین گازهای گران قیمت هلیوم و آرگون به روش‌های جدیدی دست یافته اند، از این موارد می‌توان به قرار دادن الکترودها در نیتروژن مایع اشاره کرد، که خود پر خطر است. آب چون یکی از موادی است که به فور در طبیعت یافت میشود، می‌تواند به راحتی مورد استفاده قرار گیرد. البته آبی که در ساخت نانولوله‌ها استفاده میشود، از نوع یون زوده است که از عبور جریان به مقدار زیادی جلوگیری می‌کند. این آب که معمولاً در صنعت میکرو الکترونیک کاربرد زیادی دارد را می‌توان به راحتی با استفاده از دستگاه‌های (رزین) در آزمایشگاه‌های شیمی

بدست آورد و معمولاً نیروگاه‌ها از این آب استفاده می‌کنند. خصوصیت جالب در مورد آب یون زدوده این است که خاصیت عبور ندادن جریان در آن براحتی از دست نمی‌رود. سنتز در آب می‌تواند هزینه‌ی آزمایش را تا حد قابل توجهی کاهش دهد، ولی مقدار و درجه خلوص نانوتیوب‌های بوجود آمده در این آزمایش بسیار پایین است خصوصاً اینکه مقداری از آن‌ها ممکن است در آب به صورت مخلوط وارد شود، که البته می‌توان با یک روکش گرافیتی از آن جلوگیری کرد. شکل الکتروودها و حالت قرار گرفتن آنها در سنتز قوس الکتریکی بسیار انعطاف‌پذیر است. تا کنون با آزمایش‌هایی که به وسیله این روش صورت گرفته حتی در زمان‌هایی که از کاتالیزورها استفاده شده است، محصول از نوع چند جداره بوده و این خاصیت آب در تشکیل نانولوله‌های چندجداره است [۵۲ و ۵۳].

۲-۱-۲ رسوب گذاری بخار شیمیایی

تکنیک CVD به طور گسترده در ساخت مدارهای مجتمع (IC) سیلیکونی، برای رشد لایه‌های نازک فلزی، نیمه‌هادی و عایق به کار رفته است. مبنای تکنیک: از حرارت برای تولید رادیکال‌های آزاد از گاز خوراک استفاده می‌گردد. این عمل منجر به رسوب‌دهی فیلمی از عناصری با ترکیب دلخواه بر روی یک زیرلایه می‌گردد.

۲-۱-۲-۱ پارامترهای مؤثر

- ❖ کاتالیست
- ❖ خوراک
- ❖ گاز حامل
- ❖ رژیم حرارتی
- ❖ زمان واکنش

راکتور: به طور معمول یک لوله کوارتز است که درون یک کوره قرار داده می‌شود.

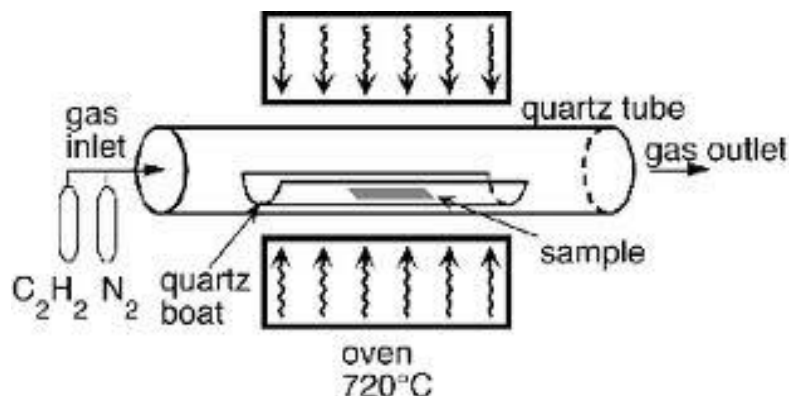
❖ قطر راکتورهای معمولی آزمایشگاهی: در حدود ۱ تا ۲ اینچ است

❖ فشار: در فشار اتمسفری یا اندکی پایین‌تر

❖ دمای رشد: بسته به نوع خوراک، بین ۷۰۰ تا حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد

کنترل شرایط: کنترل‌کننده‌های گرمی^۱ برای کنترل شدت جریان گازها، فشارسنج برای اندازه‌گیری فشار گازها و ترموکوپل برای اندازه‌گیری دمای داخل کوره.

¹ Mass Flow meter



شکل ۲-۲ تصویر شماتیک دستگاهی برای تهیه نانولوله‌های کربنی به روش رسوب گذاری بخار شیمیایی [۵۲]

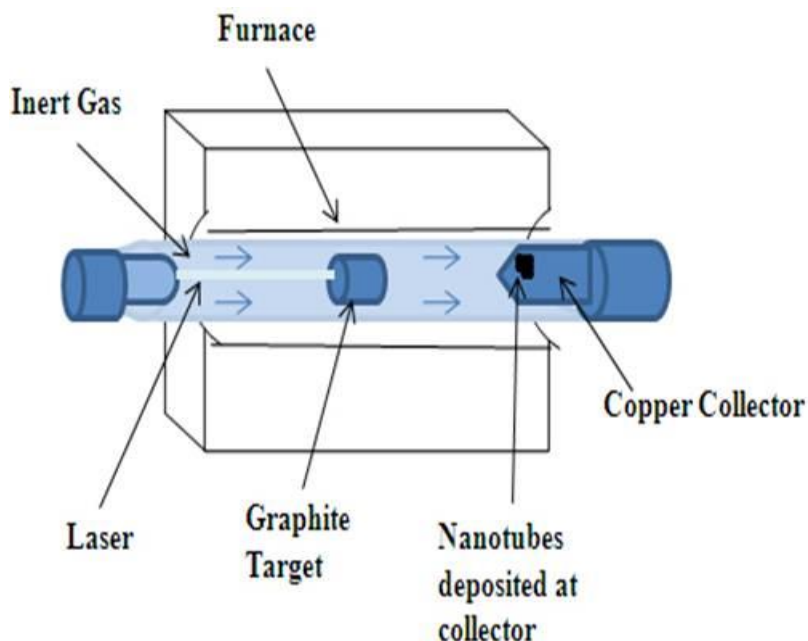
همانند ساخت مدارهای مجتمع سیلیکونی، در رشد نانولوله‌ها نیز می‌توان با کمک پلاسما، دمایی رشد را کاهش داد. راکتور پلاسما از محفظه‌ای با خلاء بالا تشکیل شده است که کاتالیست درون آن قرار می‌گیرد. کنترل‌کننده‌های جرمی، پمپ مکانیکی، توربو پمپ برای پائین نگهداشتن فشار (۱/ تا ۵۰ تور)، فشارسنج و یک منبع تخلیه، از نیازهای سیستم پلاسما به شمار می‌روند.

۲-۲-۱-۲ مزایای استفاده از پلاسما

- ❖ حضور الکترون‌های پرانرژی در محیط واکنش موجب پائین آمدن دمای تجزیه هیدروکربن‌ها شده، حرارت مورد نیاز را نسبت به روش CVD حرارتی کاهش می‌دهد.
- ❖ همراستایی محصولات نسبت به CVD حرارتی. این موضوع به علت میدان الکتریکی عمودی اعمال شده بر روی زمینه کاتالیستی است.

۳-۱-۲ تبخیر لیزری

یک هدف گرافیت که با مقدار اندکی از ذرات فلزات انتقالی مخلوط شده است در انتهای یک لوله کوآرتز قرار گرفته و در یک کوره قرار می‌گیرد. این هدف در معرض پرتو لیزر آرگون قرار می‌گیرد. پرتو لیزر موجب تبخیر گرافیت شده و هسته‌های نانولوله‌های کربنی را در روی گرافیت بوجود می‌آورد. جریان گاز آرگون با دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب انتقال بخار و نانولوله‌های در حال رشد می‌گردد. نانولوله‌ها در یک جمع‌آوری کننده رسوب کرده و جمع می‌شوند.



شکل ۲ - ۳ دستگاه تبخیر لیزری برای تهیه نانولوله‌های کربنی [۵۲]

۲-۲ سنتز نانولوله های کربنی چند دیواره به روش مکانوترمال

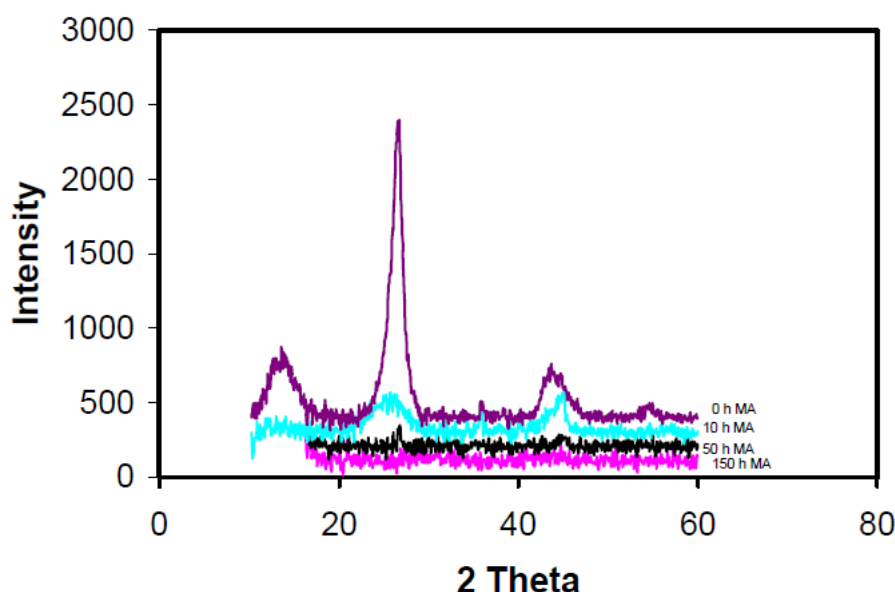
شواهد تجربی نشان می دهد که تشکیل نانولوله های چند دیواره و تک دیواره، شامل تبدیل فاز جامد در فرآیندهای سنتز فاز گازی است. سنتز مستقیم نانولوله‌های کربنی به وسیله تبدیل کربن های جامد تحت شرایط ملایم ممکن است که می تواند برای سنتز در مقیاس زیاد به دلیل ویژگی واکنش های حالت جامد بسیار سودمند باشد. امروزه، سنتز موفقیت آمیز این مواد به وسیله تبدیل فاز جامد مواد کربنی دانه‌ای، مانند دوده، کربن آمورف و دوده فولرن گزارش شده است، که در دماهای بسیار بالا ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و به کمک کاتالیزور فلزی به دست آمده اند. اگر چه، نانوتیوب های با بازده و کیفیت بالا هنوز به مقدار زیادی موجود نیستند و محصول آنها قیمت بالایی دارد. پژوهشگران سعی دارند تا برخی روش های موجود را بهبود بخشند یا فرآیندهای جدیدی را برای فائق شدن بر این مشکل توسعه بخشند. در همین راستا، روش مکانیکی- حرارتی با مزایایی مانند محصول زیاد و قیمت کم یکی از روشهای صنعتی جدید است [۶۳].

ابتدا نانوپودر های کربن آمورف به روش حرارتی در یک کوره تیوبی تهیه می‌شود. برای تبدیل نانوذرات کربنی به نانولوله‌ها، در یک بوته آلومینا کوچک (قایقی شکل) قرار می‌گیرد، به طوری که این بوته در وسط تیوب آلومینایی که به‌طور افقی در یک کوره الکتریکی، وجود دارد، قرار داده می‌شود. تیوب آلومینایی در ابتدا به وسیله گاز آرگون بسیار خالص (با سرعت ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) از اکسیژن، تخلیه شده تا کوره از هوا خالی شود، سپس تا دماهای مورد نیاز با سرعت ۵ °C/min حرارت داده می‌شود. بعد از افزایش پیوسته دمای کوره (۱۳۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت) کوره به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد می‌شود. مورفولوژی پودر تهیه شده توسط، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا ارزیابی می‌شود.

در شکل ۲-۴ الگوهای پراش پرتو ایکس ذرات پودر در زمانهای گوناگون آسیاب شدن، دیده میشود. نمونه آسیاب نشده به عنوان نمونه مرجع بوده و تغییرات انجام شده با این الگو مقایسه میشود. نمونه مرجع شامل

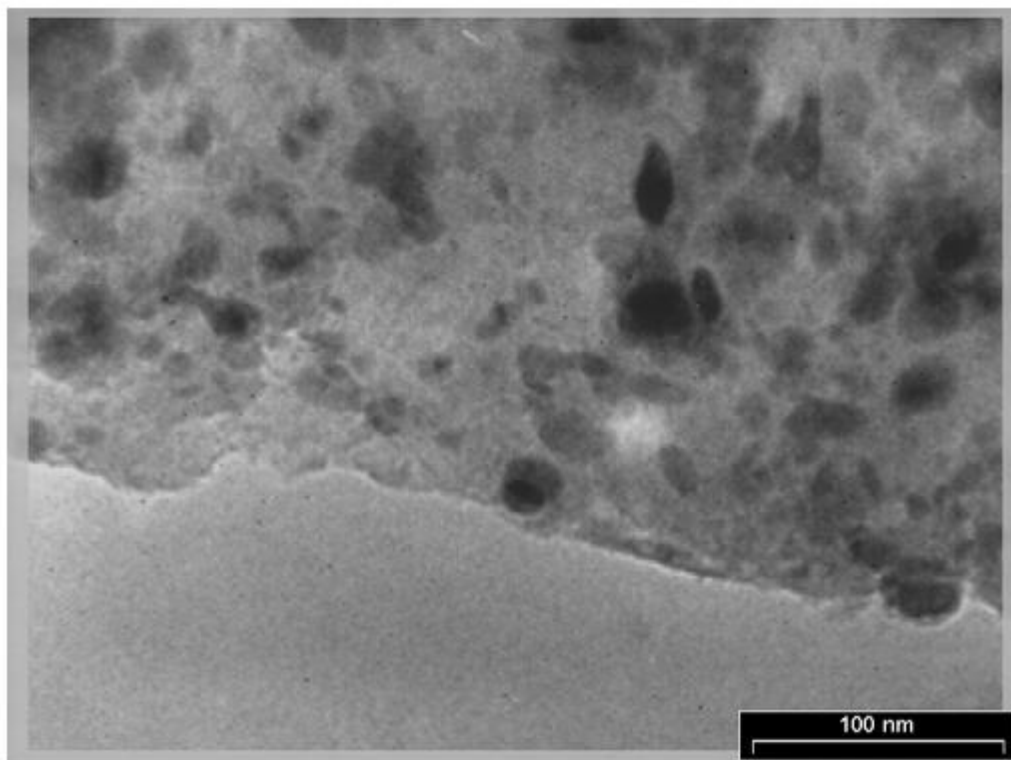
پودر گرافیت با خلوص ۹۹٪ می باشد. با انجام فعال سازی مکانیکی به مدت ۱۰ ساعت، دیده میشود که کربن نانوساختار تشکیل شده است. به منظور اطمینان از کامل شدن واکنش، زمان آسیاب تا ۱۵۰ ساعت افزایش یافت. همانطور که در شکل مشخص است، تغییرات خاصی، به جز پهن شدن پیک ها صورت نگرفت. پهن شدن پیک ها، نشان دهنده افزایش کرنش شبکه و کاهش اندازه متوسط بلورهای تشکیل شده است. در فرآیند فعال سازی مکانیکی تغییر شکل پلاستیک شدید ذرات پودر در زمان های اولیه باعث افزایش عیوب بلورین، به ویژه نابجایی ها در ساختمان بلورین پودر میشود. در اولین مراحل تغییر شکل پلاستیک، لغزش نابجایی ها در صفحات لغزشی انجام خواهد شد. با تغییر شکل بیشتر، لغزش اریب اتفاق افتاده و فرآیندهای تکثیر نابجایی ها انجام می گیرد، در نتیجه مناطقی با چگالی بالای نابجایی تشکیل می شود. سپس این مناطق به شبکه هایی از کلاف های در هم نابجایی ها تبدیل شده و در نتیجه یک ریزساختار سلولی به وجود می آید که دیواره سلول های آن شامل کلاف هایی از نابجایی ها است [۶۵ و ۶۶].

در اثر انجام فرآیندهای بازیابی، این ریزساختار سلولی، به تدریج تبدیل به دانه های با مرزهای فرعی (مرزهای کم زاویه) می شود. به این ترتیب دانه های اولیه توسط مرزهای فرعی به دانه های ریزتر تبدیل می شوند. با افزایش زمان فعال سازی مکانیکی و افزایش کرنش ذرات پودر، این فرآیند ادامه یافته و اندازه دانه ها به تدریج کاهش یافته و با جذب نابجایی های جدید به مرزهای فرعی، مرزدانه با زاویه زیاد تشکیل می شوند. اما در نهایت اندازه دانه ها، به مقدار ثابتی میرسد، زیرا که بین سرعت به وجود آمدن نابجایی ها، در اثر کرنش و سرعت حذف آنها در اثر فرآیندهای بازیابی، تعادل ایجاد میشود. لازم به توضیح است که به دلیل چگالی زیاد عیوب بلورین و افزایش موضعی دمایی ذرات پودر، نفوذ و در نتیجه بازیابی نابجایی ها در هنگام فعال سازی مکانیکی امکان پذیر است. حداقل اندازه دانه های که با این فرآیند قابل حصول است، به دلیل پدید آمدن تعادل بین سرعت به وجود آمدن نابجایی ها و سرعت بازیابی و تبلور مجدد ماده تعیین می شود. کوچک شدن اندازه دانه ها، عامل محدودکننده های برای ریزتر شدن دانه هاست، زیرا در صورتی که دانه های با اندازه نانومتر به دست آید، تغییر شکل از طریق لغزش مرزدانه ها انجام شده که منجر به ریزتر شدن آنها نخواهد شد. دلایل اشاره شده باعث کاهش شدت پیک ها و پهن شدن آنها می شود. با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال میتوان اندازه دانه ها را در هر مرحله حساب کرد. همانطور که مشاهده می شود با



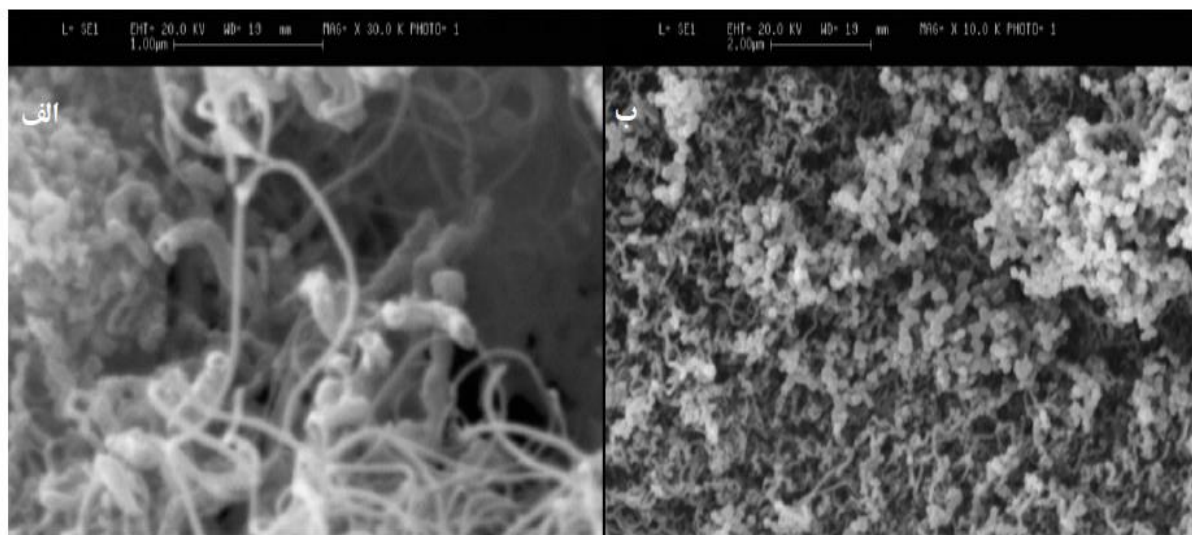
شکل ۲- ۴ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافیت در زمانهای گوناگون فعالسازی مکانیکی [۶۹].

گذشت زمان، اندازه دانه‌ها کاهش پیدا میکند و به 2 ± 8 نانومتر میرسد (شکل ۲-۴). پس از ۱۵۰ ساعت الگوی پراش اشعه X دارای زمینه زیادی است و این نشان‌دهنده فاز آمورف در سیستم است. شاید بتوان نتیجه گرفت که گرافیت بعد از این مدت ساختمان کریستالی خود را از دست داده و به فاز آمورف تبدیل شده است و یا آنقدر ریزدانه است که پیک‌های آن عریض شده و قابل شناسایی نیست. همانطوری که در شکل ۲-۵ دیده میشود، گرافیت نانوساختار به‌دست آمده در اثر انجام فرآیند آسیاب‌کاری دارای ساختار متخلخل توری شکل در هسته است که بسیار شبیه به ریزساختار کربن بی‌شکل است نانولوله‌های کربنی شکل‌های بی‌قاعده دارد که نشان‌دهنده ساختار منظم لایه‌ای در پوسته خارجی آن است. ریزساختارهای به دست آمده، بلورهای گرافیتی نیستند و شامل عیوب بسیاری می‌باشند. عیوب ساختاری پدید آمده به دلیل انرژی بسیار بالای آسیاب می‌باشد که برای ذرات مطلوب و موجب تسهیل تجمع آن‌ها میگردد. شکل بی‌قاعده و ساختار لایه‌های عمودی این مواد با خواص ناهمسان‌گرد، ویژه تجمع جهت یافته ذرات را موجب می‌شود. با در نظر گرفتن این که تماس و واکنش بین فازهای جامد مشکل است، بازپخت حرارتی نانولوله‌های کربنی در دماهای بالاتر و زمان‌های طولانی‌تر اجرا شد تا تغییر شکل نانوتیوب‌ها بهتر شود. همان‌طور که انتظار میرود، این کار باعث افزایش بازده نانولوله‌های کربنی شده که منجر به تشکیل نانوتیوب‌هایی با ساختار مناسب می‌شود (شکل ۲-۶ الف). البته، طول



شکل ۲ - ۵ تصویر تهیه شده HRTEM^۱ از نانولوله‌های کربنی بی شکل با روش فعالسازی مکانیکی [۶۵].

نانولوله‌ها با زمان بازیخت تقویت میشود. باید تأکید کرد که همراه با نانوتیوب‌ها، تجمعات نانوذرات نیز اغلب مشاهده می‌شوند (شکل ۲ - ۶ ب).

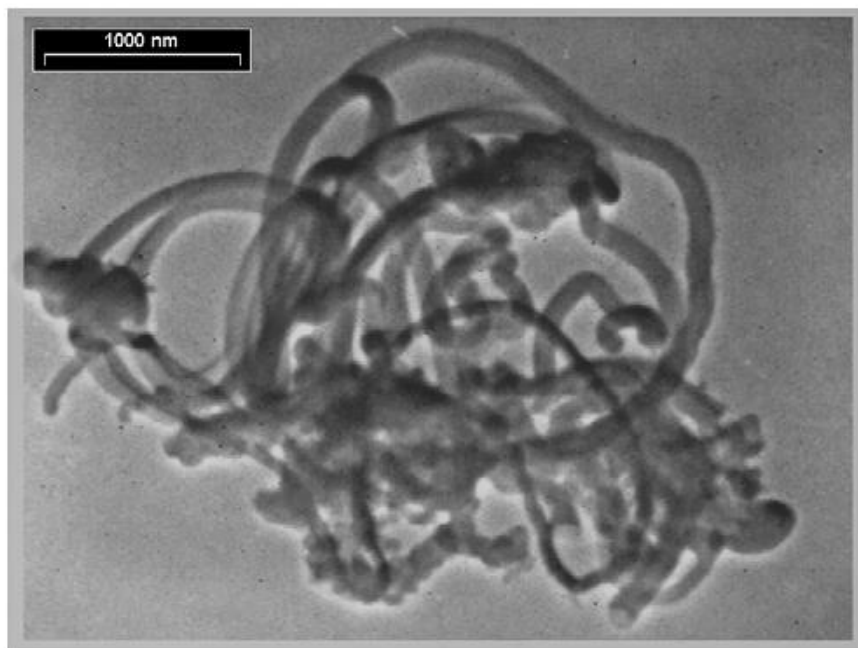


شکل ۲ - ۶ تصویر SEM^۲ از نانولوله‌های کربنی تهیه شده با روش مکانوترمال (الف) CNTs (ب) CNTs همراه با CNPs [۶۵].

^۱ High-Resolution TEM

^۲ Scanning Electron Microscopy

نتایج بالا نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی می‌توانند به‌سادگی در حالت جامد، تحت شرایط بازپخت و در دماهای بالا به نانوتیوب‌ها تبدیل شوند. برای بررسی بیشتر پودرهای به دست آمده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده می‌شود. شکل ۲-۷ تصاویر (TEM) به دست آمده از فرآیند مکانوترمال را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست، پودر به دست آمده از لوله‌های توخالی تشکیل شده است. بررسی نانولوله‌های تکی نشان می‌دهد که قطر نانولوله‌های به دست آمده 20 ± 80 nm و طولشان در حدود چندین میکرومتر می‌باشد. با توجه به نسبت طول به قطر مناسب این نانولوله‌های کربنی، می‌توان کاربرد این ماده را به عنوان فاز تقویت‌کننده در ساخت نانوکامپوزیت‌ها پیشبینی کرد [۶۵].



شکل ۲-۷ تصویر HRTEM از نانولوله‌های کربنی چنددیواره تهیه شده با روش مکانوترمال [۶۵].

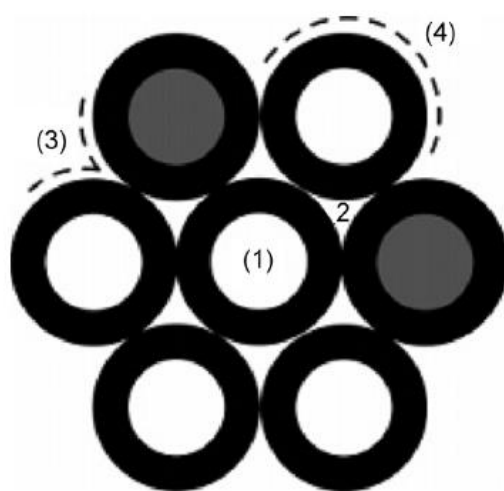
نانولوله‌های کربنی چند دیواره از طریق تبدیل فاز جامد از ذرات کربنی آمورف مانند، به وسیله حرارت دهی در دماهای $1380 - 1350$ درجه سانتی گراد سنتز شدند. نتایج نشان داد که روش مکانوترمال در سنتز نانولوله‌های کربنی روش مناسبی است که نسبت به روش‌های دیگر مقرون به صرفه بوده و میزان تولید بالاست. نانولوله‌های کربنی سنتزی با طول به قطر مناسب می‌تواند در ساخت نانوکامپوزیت‌ها، به عنوان فاز تقویت‌کننده استفاده شوند.

۲-۳ خواص جذبی نانولوله‌های کربنی

کاربردهای مربوط به جذب نانولوله‌های کربنی برای حل مشکلات آلاینده‌های زیست محیطی در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود معطوف نموده است. این مواد جاذب‌های نسبتاً جدیدی هستند که به دلیل موفقیت در نگهداری جالب در مواد جاذب بر پایه کربن کاربردهای بسیاری دارند. از سوی دیگر سطوح شیمیایی خنثی را برای جذب فیزیکی فراهم می‌کنند و مساحت سطح ویژه بالایشان در مقایسه با کربن‌های فعال شده دیگر تحمل و ایستادگی می‌نماید. از طرف دیگر، نانولوله‌های کربنی به طور ذاتی از کربن‌های فعال به دلیل اینکه ساختارشان در مقیاس اتمی یک شکل و همگون است، تفاوت دارند. پارامترهایی از قبیل، توزیع قطر منفذ و توزیع انرژی جذب برای تعیین و کمی کردن جذب روی کربن‌های فعال نیاز

است در حالی که برای نانولوله‌های کربنی به طور مستقیم با مکان‌های جذب خوش تعریف موجود برای مولکول‌های جذب شده، می‌تواند مربوط باشد به سبب ساختار بسیار متخلخل و توخالی، مساحت سطح ویژه زیاد، دانسیته پایین و برهم‌کنش قوی بین نانولوله‌های کربنی و مولکول‌های آلاینده، کاربردهای نانولوله‌های کربنی برای خروج آلاینده‌های مضر و خطرناک از جزیان‌های گازی و از محلول‌های آبی، در مقیاس وسیعی از طریق محاسبات تئوری و اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی و شبیه‌سازی‌های مولکولی مطالعه و بررسی شده است. بسیاری از مطالعات آزمایشگاهی روی جذب مولکول‌های کوچک، یون‌های فلزی سنگین و مواد شیمیایی آلی، روی نانولوله‌های کربنی مختلف انجام شده بود. مطالعه خواص جذب این مواد نقش مهمی را هم از نظر علمی و هم از نظر کاربردی دارد. چون مطالعه آن بر روی مکانیسم جذب در سامانه‌های پیچیده می‌تواند مفید باشد. خواص جذب نانولوله‌های کربنی وابسته به خواص مختلفی است. اولین آن‌ها سهم مکان‌های منفرد و تنها، از طریق مطالعات دمای برنامهریزی شده و جذب آلکان-های مختلف روی پیوندهای نانولوله‌ها است. با علم بر این موضوع که گروه‌های مختلف مکان‌های جذب در پیوندها حاضر هستند. چهار مکان احتمالی مختلف در پیوندها برای جذب آلاینده‌های مختلف وجود دارد (شکل ۲-۸). (i) مکان‌های داخلی، نانولوله‌های منفرد که از درون تو خالی هستند. (ii) کانال‌های درونی

تقسیم شده، بین نانولوله‌های منفرد و دسته‌ها. (iii) شیارها، شیارهای موجود روی پیرامون دسته نانولوله‌ها و سطوح خارجی بیرونی‌ترین نانولوله. (iv) سطح خارجی، سطح انحنا دار نانولوله‌های منفرد روی سطح بیرونی دسته‌های نانولوله‌ها [۷۱].

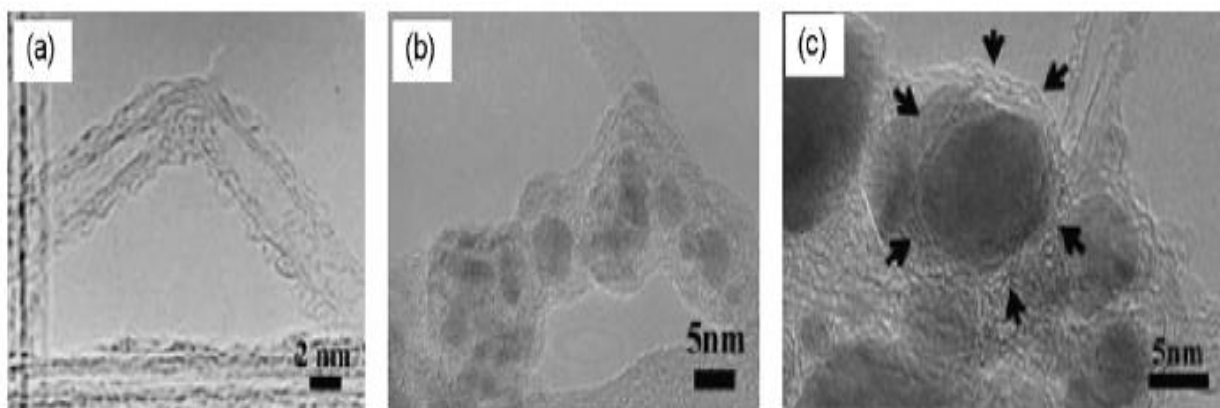


شکل ۲ - ۸ موقعیت‌های مختلف جذب دسته همگن نانولوله‌های کربنی چنددیواره با انتهای جزئی باز [۷۱]

مطالعات قابل توجه و فراوانی برای تعیین مکان‌های اشغال شده به وسیله مولکول‌های جذب شده بعد از جذب انجام شده است. برای نانولوله‌های کربنی تولید شده، در همان ابتدا، هر دو انتها بسته‌اند و مرحله اول جذب در شیارهای بین لوله‌های همسایه پیرامون دسته‌ها و کانال‌های درونی تقسیم شده قابل دسترس، اتفاق می‌افتد. در مورد مولکول‌های درشت‌تر از قبیل زنون تنها در شیارها اتفاق می‌افتد. مرحله دوم به جذب روی دیواره خارجی محدب اشاره می‌شود. برای دسته‌های نانولوله‌های کربنی که به طور کامل بازسازی شده‌اند، جذب ابتدا به وسیله تجمع دیواره‌های درون نانولوله‌های باز شده پیش می‌رود و زنجیره‌های یک بعدی در شیارها و در سطح خارجی دسته‌ها تشکیل می‌دهد که به وسیله پر کردن مکان‌های

محوری باقی‌مانده درون نانولوله‌ها و تکمیل تک‌لایه شش گوشه روی سطح خارجی دسته‌ها ادامه می‌یابد. قابل ذکر است که جذب روی مکان‌های خارجی (شیارها و سطوح خارجی) از مکان‌های داخلی (کانال-های درونی تقسیم شده و دورن لوله) تحت شرایط دمایی و فشار یکسان سریع‌تر اتفاق می‌افتد. مکان‌های خارجی به طور مستقیم بر روی مواد جاذب اعمال می‌شوند. فرآیند جذب روی مکان‌های داخلی روی انتهای منفذ شروع می‌شود [۷۴].

جزء باز شده نانولوله‌ها به‌طور موثری روی ظرفیت جذب کلی تاثیر می‌گذارد. دسته‌های نانولوله‌های کربنی باز شده نسبت به نانولوله‌های کربنی سرپوش‌دار و بسته شده مکان‌های جذب بیشتری را فراهم می‌آورند. Ulbricht مطالعه‌ای روی سینتیک جذب زنون از دسته‌های نانولوله‌های کربنی چنددیواره با استفاده از طیف‌نگاری گرمایی انجام داد و پی برد باز کردن انتهای این مواد به‌وسیله برش شیمیایی هم سرعت سینتیکی و هم ظرفیت اشباع نانولوله‌های کربنی را برای گازهای کمیاب افزایش می‌دهد. این مواد اغلب با ناخالصی‌هایی (همان‌طور که در شکل ۲-۹ نشان داده شده است) از قبیل کربن پوشش داده شده با ذرات کاتالیستی، دوده و دیگر اشکال کربنی آمیخته می‌شوند که می‌توانند مواد جاذب روی خودشان باشند و حضورشان می‌تواند به‌طور قابل توجه خواص جذب نانولوله‌های کربنی را بد جلوه دهد. به خوبی فهمیده شد که مساحت سطح و حجم منفذ دسته‌های نانولوله‌های کربنی نه تنها می‌تواند به اختلافات مورفولوژی نمونه نسبت داده شود بلکه همچنین به خلوص نمونه نیز بستگی دارد. مشکل عمومی که در مورد ناخالصی‌ها وجود دارد این است که سطوح دسته‌های آن‌ها را پوشش می‌دهند بنابراین اثر جذب را روی سطوح خارجی بیرونی‌ترین نانولوله دسته‌ها، تحت تاثیر قرار می‌گیرد [۷۸].

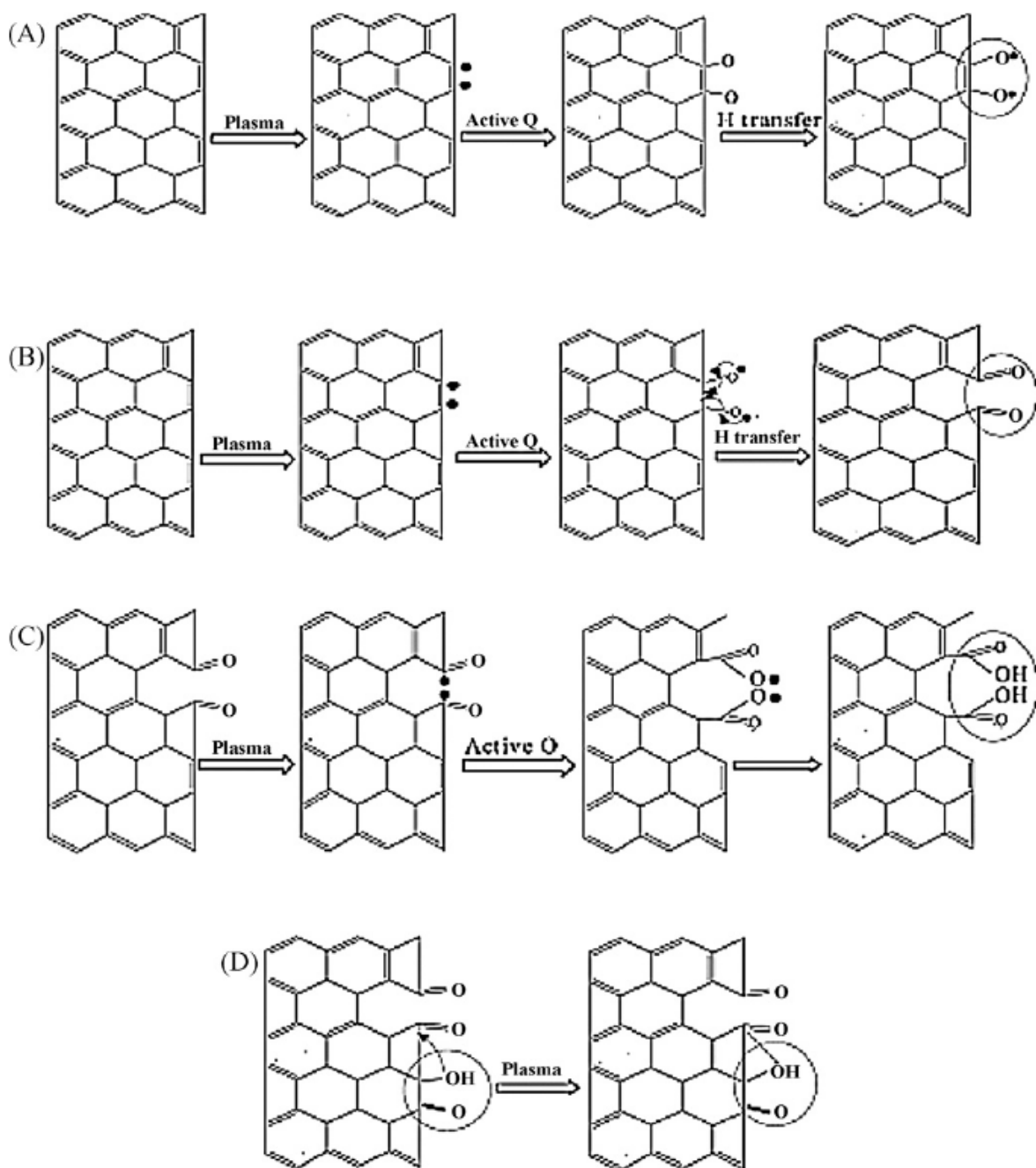


شکل ۲-۹ تصویر TEM (a) کربن آمورف و مولکول‌های فلورن روی سطح نانولوله‌های کربنی (b) ذرات نانوفلزی پوشش داده شده با لایه‌های کربن آمورف (c) ذرات نانوفلزی پوشش داده شده با کربن گرافیتی چند لایه [۷۱]

Liu، جذب هیدروژن روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره را با خلوص ۵۰-۶۰٪ بررسی کرد که ابتدا به‌وسیله اسید کلریدریک و خلاء گرم شده در دمای بالا اصلاح شده بود. نتایج به‌ترتیب ۲، ۲/۵، ۴٪ وزنی برای نمونه‌های غیراصلاح شده، به‌طور جزئی اصلاح شده و کامل اصلاح شده بودند. Li جذب هم‌دمای نیتروژن را روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره با ناخالصی‌های مختلف و در دمای ۷۷ درجه سانتیگراد را بررسی کرد و پی برد که جذب نیتروژن به‌وسیله ذرات فلزی بسیار کم است زیرا سطح آن‌ها تنها از جزء کوچکی از سطح کلی تشکیل شده و کربن آمورف نه تنها سهمی در جذب نیتروژن در ناحیه با اندازه منفذ میکرونی ندارد بلکه آن‌را کاهش نیز می‌دهد. مقدار اکسیژن نانولوله‌های کربنی بر روی ماکزیم ظرفیت جذب تاثیر دارد. این نانولوله‌های کربنی احتمالاً حاوی گروه‌های عاملی اکسیژن،

از قبیل $-OH$ ، $-C=O$ ، $-COOH$ ، هستند که به روش سنتز و فرآیند خالص‌سازی این گروه‌های عاملی می‌توانند همچنین به طور عمدی اکسیداسیون با استفاده از اسیدهای مختلف، ازون، پلاسما یا به وسیله اصلاح گرمایی خارج شده، تولید شوند. در بین این مکانیسم احتمالی اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی چنددیواره توسط پلاسما در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده است.

اصلاح نانولوله‌های کربنی با خواص فیزیکی شیمیایی ویژه به آسانی می‌تواند به وسیله اصلاح شیمیایی یا اصلاح گرمایی به دست آید. نانولوله‌های کربنی که به وسیله انواع مختلفی از عوامل شیمیایی اکسید شده بودند را به منظور مطالعه خواص آن‌ها به کار گرفت و پی برد که طبیعت سطح نانولوله‌های کربنی بعد از اکسیداسیون تغییر کرده بود که نانولوله‌های کربنی را برای جذب بیشتر بنزن، تولوئن، پارازیلین و اتیلن بنزن ساخت. Wang جذب یونهای سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره اسیدی شده، را بررسی کرد و پی برد گروه‌های عاملی اکسیژنی بیشتری روی سطوح آن‌ها پس از اصلاح با HNO_3 غلیظ شده، تشکیل شده بوده که نقش مهمی را روی جذب سرب به وسیله تشکیل پیچیده‌های شیمیایی قوی ایفا می‌کند. خواص جذبی نانولوله‌های کربنی شدیداً توسط گروه‌های عاملیشان تحت تاثیر قرار می‌گیرد، زیرا گروه‌های عاملی می‌توانند ترشوندگی سطح نانولوله‌های کربنی را تغییر دهند و سپس آن‌ها را آبگریزتر کرده و برای جذب نسبتاً کم ترکیبات قطبی و با وزن مولکولی کم مناسب باشد. از طرف دیگر گروه‌های عاملی ممکن است مقاومت نفوذ را افزایش داده و مساحت سطح را کاهش دهند که این امر دست‌یابی و وابستگی سطح نانولوله‌های کربنی را برای برخی از مواد شیمیایی آلی از قبیل نفتالین و ریزورکینول کاهش می‌دهد. به منظور ایجاد فضای داخلی لوله قابل دسترس برای جذب، این گروه‌های شیمیایی می‌توانند توسط ایجاد نانولوله‌هایی با اصلاح دمایی بالا تحت خلاء خارج شوند. Hang گزارش کرد که افزایش گروه‌های اکسیژن‌دار مکان‌های ناقص در نانولوله را اشغال کرده و ورود هیدروژن را به مکان‌های دیگر نانولوله را می‌بندد بنابراین ظرفیت جذب هیدروژن کاهش می‌یابد. Chen اثر مقدار اکسیژن روی جذب اترازین با استفاده از سه نمونه MWCNT-O، 0.085% ، 2.16% و 7.07% را بررسی کرد و پی برد که ظرفیت حداکثر به‌طور منفی مربوط به گروه‌های کربوکسیلیک، مقدار اکسیژن سطح MWCNT و دانسیته گروه کربوکسیل MWCNT-O، می‌باشد [۷۱ و ۷۷].



شکل ۲ - ۱۰ مکانیسم اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی چنددیواره توسط Ar/O_2 (A) بوجود آمدن پیوند C-O، (B) بوجود آمدن پیوند C=O، (C) بوجود آمدن پیوند O-C=O، (D) انتقال بین کربوکسیل و لاکتون [۷۱]

۲-۴ خروج آلوده‌کننده‌های زیستی از آب

استحکام و قابلیت بی نظیر نانولوله‌های کربنی در جذب آلاینده‌های زیستی عمدتاً به دلیل خواص عاملی و ساختاری آن‌ها می‌باشد. علاوه بر این، سمیت سلول میکروبی آن‌ها اثر جزئی در غلظت باکتری دارد.

۲-۴-۱ خواص ساختاری نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی به سبب گره‌خوردگی ده‌ها و صدها لوله مجزا که توسط نیروهای برهم‌کنش واندروالسی به هم چسبیده‌اند منفذهای به هم‌تنیده را تشکیل می‌دهند. این منافذ به هم‌تنیده ابعاد درشت متخلخل یا بیشتر دارند (Benny, 2008) و قادرند مساحت سطح خارجی زیادی را ایجاد کنند تا بتوانند آلاینده‌های زیستی بزرگی شامل باکتری و ویروس را از حرکت بازدارند.

فرآیند جذب نانولوله‌های کربنی در چهار ناحیه از آن‌ها اتفاق می‌افتد: در سطح داخلی توخالی نانولوله‌ها که انتهای باز دارند، در فضای داخلی منفذ بین دسته‌های لوله (که به دو قسمت تقسیم می‌شوند)، شیارهای موجود در مرز دسته‌ها نانولوله یا در سطح خارجی بیرونی‌ترین آن‌ها، امکان دارد تا فضای داخلی نانولوله‌های کربنی برای جذب بهینه استفاده شود، زیرا اولاً در برخی مکان‌ها، نانولوله‌های کربنی مجزا انتهای بسته دارند و ثانیاً حتی اگر انتهای لوله‌ها باز شود، قطر کوچک‌تر لوله‌ها با محدودیت‌های اندازه مولکولی هماهنگ‌تر است. فضای داخلی تشکیل شده بین دسته‌های نانولوله‌ها احتمال خوبی برای جذب جاذب‌هایی با وزن مولکولی کمتر و اندازه کوچک‌تر دارد. بنابراین احتمال سوم و چهارم گوشه‌های دسته‌های نانولوله و مساحت سطح خارجی بیرونی‌ترین نانولوله‌ها مکان‌هایی با قابلیت جذب هستند و فضاهای منفذدار زیادی را که به‌طور کامل به‌وسیله میکروارگانیسم استفاده می‌شوند را فراهم می‌کنند. بنابراین با توجه به جذب آلاینده‌های زیستی توسط نانولوله‌های کربنی مساحت سطح خارجی قابل دسترس و حضور منافذ در هم‌تنیده که نسبت به درشت متخلخل‌ها حجم بیشتری دارند، اهمیت بیشتری می‌یابند. مساحت سطح BET و حجم درشت متخلخل نانولوله‌های کربنی اولیه در ناحیه $250 \text{ m}^2/\text{g}$

، $85 \text{ m}^3/\text{g}$ قرار می‌گیرد. هم مساحت سطح و هم حجم درشت متخلخل به‌وسیله خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی اولیه افزایش می‌یابد. خالص‌سازی این مواد توسط اصلاح آن‌ها با ترکیبات اسیدی (HNO_3)، ترکیبات بازی (هیدروکسید پتاسیم، آمونیاک) و ترکیبات گازی (هوا، دی اکسید کربن و ازون) انجام می‌شود. جزئیات خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش‌های گوناگون در بالا ذکر شد و اثر متناظر روی خواص سطحی آن‌ها در جدول ۲-۱ داده شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، مرحله خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی (بسته به نوع خالص‌سازی) کربن آمورف را از نانولوله‌های کربنی خارج کرده، مساحت BET را بهبود می‌بخشد، حجم درشت متخلخل را افزایش و یا حجم ریزمتخلخل را کاهش می‌دهد. گروه‌های عاملی را که روی منافذ را مسدود می‌کنند، تجزیه می‌کند و گروه‌های عاملی اضافی را القا می‌نمایند. در مورد جذب باکتری، مراحل خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی شامل اصلاح گرمایی، اصلاح آمونیاک ممکن است مساحت سطح حجم ریزمتخلخل را افزایش دهند [۷۹].

جدول ۲ - ۱ خواص ساختاری گونه‌های مختلف نانولوله‌های کربنی [۷۳]

CNT type	BET surface area (m ² /g)	Microporous volume (cm ³ /g)	Mesoporous volume (cm ³ /g)	Characteristics	Footnote citations
Pristine	150-1587	0.06-0.15	0.85		A
HNO ₃ modified	157		0.37	Acid treatment produces oxygen containing carboxyl and hydroxyl groups	B
NH ₃ modified	195		0.42	NH ₃ treatment removes carboxyl and hydroxyl groups	C
KOH modified	785	0.17	1.04	1. KOH treatment increases micropores and mesopores 2. The greater the KOH/CNT ratio, the higher the pore volume	D
Air activated	270	0.06	0.56	1. Has much smaller micropore volume 2. Air activation removes catalyst metals and amorphous carbon	E
CO ₂ activated	420	0.10	0.67	CO ₂ activated CNTs have large micropore volume	F
Ozone treated	320	0.12	0.69	1. Opens end caps and introduces holes in sidewalls 2. Ozonolysis oxidizes carbon atoms and results in formation of oxygen containing functional groups	G
Heat treatment	550	0.18	0.97	Functional groups blocking pore entrances are thermally decomposed thereby enhancing external surface area	H

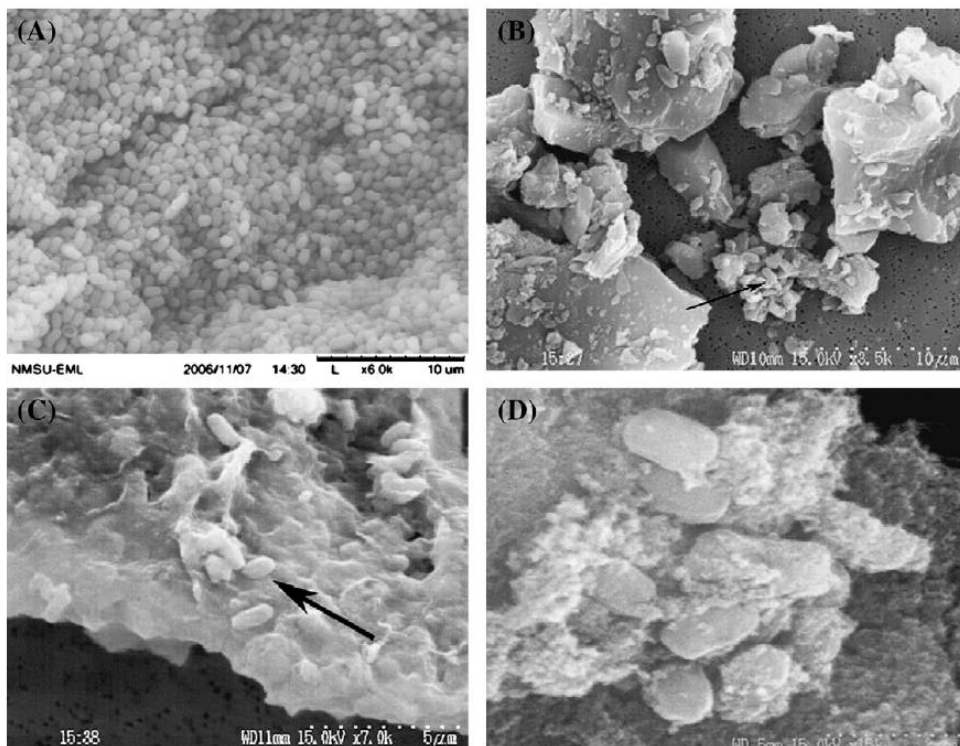
۲-۴-۲ نانولوله‌های کربنی، محیط‌های جاذب برای خروج آلاینده‌های زیستی

جذب یکی از ساده‌ترین روش‌ها است که برای خروج آلاینده‌های زیستی از آب آشامیدنی استفاده می‌شود. اکثر محیط‌های جاذب استفاده شده در کاربردهای اصلاح آب در طبیعت میکروپورس (با اندازه منفذ میکرونی) هستند که علی‌رغم مساحت سطح بالایشان، این محیط‌های با اندازه منفذ میکرونی بازدهی کمی را در مورد ازدیاد میکروب‌ها ثبت می‌کنند زیرا مساحت سطح منفذ به‌وسیله آن‌ها قابل دسترس نیست. از سوی دیگر نانولوله‌های کربنی ظرفیت جذب باکتریایی بالایی دارند.

۲-۴-۳ جذب میکروارگانیسم‌ها روی نانولوله‌های کربنی

جذب باکتریایی روی نانولوله‌های کربنی به‌وسیله داشتن سه مشخصه بی‌نظیر مشخص می‌شود. اولاً، ظرفیت جذب میکروبی روی آن‌ها که تا کنون گزارش شد بیشتر از هر محیط جاذب دیگری است که قابل دسترس می‌باشد. دوماً، نانولوله‌های کربنی جذب انتخابی باکتری را نشان می‌دهند، که این ویژگی به‌طور کلی در جاذب‌های دیگر نشان داده نشده است. سوماً، سینتیک جذب باکتری روی نانولوله‌های کربنی تقریباً آنی است که این قابلیت موجب کاربردهایی در زمینه حسگرهای بیماری‌زا می‌شود. ظرفیت جذب باکتری‌هایی که تولید هاگ^۱ می‌کنند روی نانولوله‌های تک دیواره اولیه و در محیط جاذب که توسط Upadhyayula در سال ۲۰۰۹ گزارش شده بود، دلیل خوبی برای پیوستگی میکروبی بالای نانولوله‌های تک دیواره دارد. جذب BSS، ۳۲-۲۷ برابر بزرگتر از کربن فعال پودری و نانوسرامیک‌ها است. نانولوله‌های تک دیواره به دلیل اندازه لیفی با نسبت منظر ۲۰۰۰، ظرفیت جذب بالایی را از خود نشان می‌دهد. در شکل ۲-۱۱، (A)، (B)، (C)، (D) به ترتیب تصاویر SEM از BSS، هاگ‌های جذب شده روی کربن فعال، نانوسرامیک و هاگ‌های جذب شده روی این مواد را نشان می‌دهد.

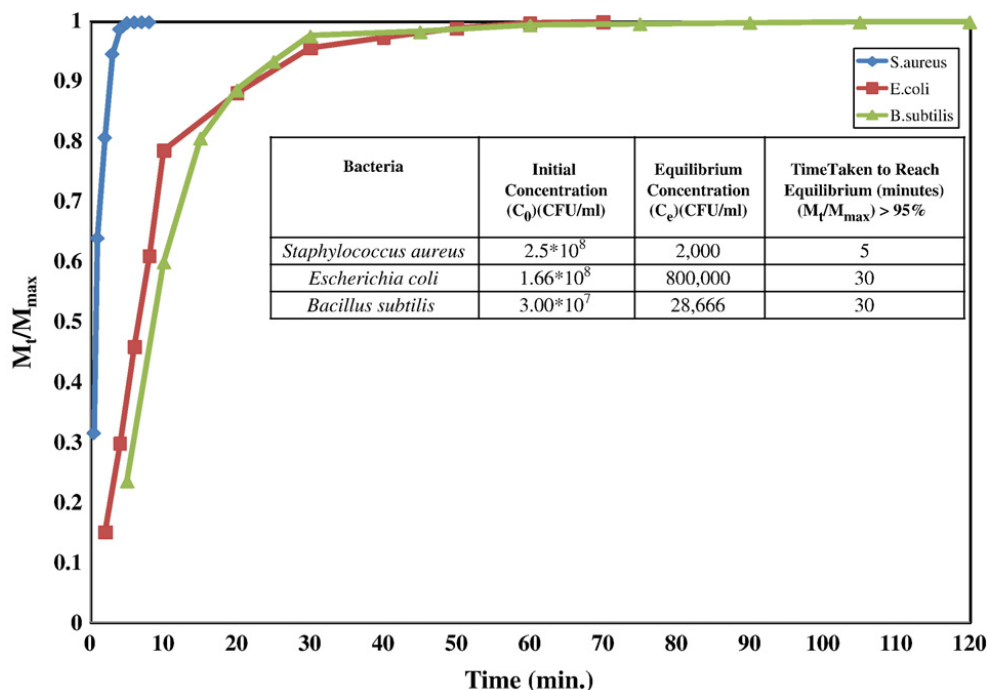
¹ Bacillus Subtilis Spores (BSS)



شکل ۲- ۱۱ تصویر SEM نمونه‌های نانولوله‌های کربنی [۷۳]

همان‌طور که در شکل ۲- ۱۱ (B) و (C) مشاهده می‌شود، هاگ‌ها روی ساختار صخره مانند جاذب، جذب نمی‌شوند اما به نظر می‌رسد که روی سطح آن ته‌نشین شوند. از سوی دیگر هاگ‌ها روی سطح نانولوله‌های کربنی تک دیواره جذب عالی را نشان می‌دهند (شکل ۲- ۱۱ (D))، که به نظر می‌رسد هاگ‌ها در الیاف این مواد بسته‌بندی شده‌اند. جاذب‌های لیفی شکل نسبت به جاذب‌های پودری، جذب میکروبی بهتری را

نشان می‌دهند. در نمونه فرضی باکتری میله‌ای شکل ابعادی با ارتفاع ۲ میکرومتر، شعاع ۰/۵ میکرومتر دارد. بنابراین ۰/۱ گرم از محیط نانولوله‌های کربنی تک دیواره مساحت سطح ۲۵۰ m^2/g دارد و برای اهداف علمی حتی اگر تنها ۱۰ درصد مساحت سطح برای جذب باکتری‌ها استفاده شود، نانولوله‌های کربنی قادرند تا $10^{12} \times 3/18$ توده باکتری را جذب کنند که این ظرفیت جذب بسیار بالاست. همان‌طور که توضیح داده شد نانولوله‌های کربنی ظرفیت جذب باکتریایی بالایی دارد. که این مطلب از مطالعات انجام شده توسط Deng با استفاده از *Staphylococcus aureus* و *E.coli* در غلظت‌های مختلف بر روی نانولوله‌های کربنی تک دیواره، استنباط شد. مطالعات نشان داد که جذب *Staphylococcus aureus* ۱۰۰ مرتبه بیشتر از *E.coli* است. علاوه بر ظرفیت جذب بالا، جذب باکتری روی SWNT‌ها بوسیله داشتن نرخ سینتیک سریع مشخص می‌شود. نرخ سینتیک جذب BSS، *Staphylococcus aureus* و *E.coli* در غلظت بالا از 10^{17} CFU/ml توسط Deng تست شده بود که در شکل ۵ نشان داده شده است.



نمودار ۲ - ۱ نمودارهای برداشت جذب BSS، E.coli، S.aureus [۷۳]

داده‌ها در شکل ۲-۱۲ به وضوح نشان می‌دهند که بیشتر از ۹۵٪ باکتری در محلول بوسیله نانولوله‌های کربنی تک دیواره در زمان بین ۵ و ۳۰ دقیقه متمرکز می‌شوند. قابلیت عظیم نانولوله‌های کربنی همان‌طور که بوسیله سینتیک سریع و قابلیت جذب بالای بازه وسیعی از باکتری‌ها نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی بر پایه فیلترهای POU^۱ برای مقدار نامحدودی گسترش می‌یابند.

۲-۴-۲ جذب مواد آلی طبیعی^۲ (NOM)

خروج مواد آلی طبیعی از آب تصفیه نشده تعدادی جاذب بر پایه کربن بدست می‌آید. کربن فعال گرانولی^۳ (GAC)، کربن فعال زیستی^۴ (BAC) و کربن فعال پودری^۵ (PAC) غالباً برای خروج NOM استفاده می‌شوند. جذب مواد آلی طبیعی روی سطح، هم تابعی از خواص فیزیکی مواد کربنی و هم تابعی از ترکیب درصد شیمیایی مواد آلی طبیعی می‌باشد.

حضور منافذی با اندازه میکرون یا کمتر، حضور گروه‌های عاملی خاص روی سطح و داشتن بار مثبت خالص روی سطح جاذب کربن روی خروج NOM تاثیر دارد. علاوه بر این متوسط اندازه NOM و ترکیب درصد شیمیایی آن نقش مهمی ایفا می‌کند. متوسط اندازه NOM بین ۰/۵ تا ۵ نانومتر تغییر می‌کند در حالی که جاذب‌های با اندازه منفذ میکرونی تنها منافذی با اندازه ۱ نانومتر دارند. بنابراین بازده خروج NOM به طور وسیعی تغییر می‌کند. از طرف دیگر، به سبب طبیعت ناهمگون، بخش‌های مختلف تحت NOM برهم‌کنش متفاوتی با سطوح جذب گوناگون نشان می‌دهند. این امر بر روی خارج کردن آن‌ها توسط جاذب، به‌طور قابل توجهی تاثیر می‌گذارد. در عوض جذب مواد آلی طبیعی روی کربن فعال،

¹ Point-of-use

² Natural Organic Matter

³ Granular Activated Carbon

⁴ Biological Activated Carbon

⁵ Powdered Activated Carbon

وقتی گروه‌های عاملی کاتیونی روی سطح کربن موجودند، بهبود می‌یابند. چون بار خالص سطح مولکول NOM همیشه منفی است [۸۳].

در مقایسه با جاذب‌های با اندازه میکرونی جذب NOM روی نانولوله‌های کربنی مختلف است. زیرا در کربن‌های فعال، ظرفیت جذب NOM متناسب با استحکام آن است و اسیدهای فولیک دارند. مکانیسم جذب در این مورد غالباً تفکیک اندازه است که ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم قادرند وارد جاذب‌هایی با اندازه منفذ میکرونی شوند و ترجیحاً جذب شوند. از سوی دیگر در مورد جذب نانولوله‌های کربنی، جذب بر پایه مساحت سطح قابل دسترس می‌باشد و بنابراین سهم NOM جذب شده با وزن مولکولی

بالا نسبتاً قوی است. با این وجود بازده حذف جذب برای هر دو بخش کربن آلی حل شده^۱ (DOC) و کربن آلی جذب شده^۲ (AOC) در نانولوله‌های کربنی بیشتر از GASها می‌باشد. حضور منافذ در هم‌نیده درشت متخلخل با حجم بالا و حضور بار سطحی که کمتر منفی است (در مقایسه با کربن فعال)، دو فاکتور مهم برای ظرفیت جذب بالای CNTها است. سیستم π - π برهم‌کنش بین شبکه اتصال عرضی شده مولکول‌ها روی اسیدهای هیومیک و فولویک با حلقه‌های اروماتیک نانولوله‌های کربنی را حمایت می‌کند. خارج کردن NOM توسط نانولوله‌های کربنی نه تنها بالا است بلکه حضور آنها پایداری کلونیدی این مواد را که در خروج آلاینده‌های زیستی از قبیل باکتری اهمیت زیادی دارندع بهبود می‌بخشد.

جذب NOM روی نانولوله‌های کربنی فرآیندی گرمازا است و حتی آن‌تروپی مثبت دارد. سطح این مواد بوسیله فضا‌های جذب پر شده با مولکول‌های حلالی از قبیل آب احاطه می‌شود. به منظور رسیدن کامل به این فضا‌های جذب، نیاز است تا مولکول‌های حل شده در مقداری برابر با مولکول‌های حلال قرار گیرند. بنابراین فرآیند جذب به دلیل جای گرفتن مولکول‌های آب در فضای جذب با مولکول‌های NOM، آن‌تروپی مثبت دارد. وقتی مولکول‌های مواد آلی طبیعی در تقریبی نزدیک (فضای جذب) با CNTها هستند، مولکول‌های آب احاطه شده توسط نانولوله‌ها وادار می‌شوند تا فضای جذبی که منجر به افزایش آن‌تروپی مولکوم‌های آب شده را ترک کنند. از سوی دیگر کاهش در درجه آزادی NOM کاهش می‌یابد زیرا فرآیند جذب و در نتیجه آن‌تروپی کاهش می‌یابد. اما افزایش آن‌تروپی مثبت مولکول‌های آب بیشتر از کاهش آن‌تروپی مولکول‌های NOM است و بنابراین آن‌تروپی کل مثبت می‌باشد. مطالعات و اجذب که توسط Su و Lu در سال ۲۰۰۷ صورت گرفت نشان داد که بازیافت مقدار NOM (DOC) بعد از چرخه‌های تکرار شده جذب، بیشتر از DOC بدست آمده از فیلتر GAC است. به سبب این حقیقت که DOC در منافذ در هم‌تنیده CNTها به دام می‌افتد و در نواحی بین منافذ قرار نمی‌گیرد (در مورد GAC)، جذب سریع‌تر و بیشتر است. مقاومت پیشنهاد شده برای حرکت DOC درون منافذ در هم‌تنیده CNTها در مقایسه با GAC کمتر است (جایی که مولکول‌های DOC نیاز دارند تا از نواحی درونی منفذ

به سطح جاذب حرکت کنند). هرچند مهم است تا از این موضوع که NOM قویاً توسط CNT جذب شده است اطمینان حاصل کرد. به دلیل مساحت سطح خارجی زیاد، درصد افت ظرفیت جذب NOM در جاذب رقابتی کمتر از مقدار آن در کربن فعال خواهد بود. در حضور جاذب‌های رقابتی از قبیل آلاینده‌های میکرونی (^۳TCE و ^۴MTBE)، مواد شیمیایی آلی سنتز شده و ترکیبات آلی غیر فرار، جذب NOM روی جاذب‌های با منافذ میکرونی برپایه کربن معکوس می‌شود. از سوی دیگر، چون نانولوله‌های کربنی

¹ Dissolved Organic Carbon

² Assimilable Organic Carbon

³ Tri-Chloro Ethene

⁴ Methyl Tertiary Butyl Ether

مساحت سطح وسیعی برای تطبیق پذیری با آلاینده های میکرونی دارند، خروج NOM احتمالا ساده خواهد شد [۸۳ و ۸۴].

۲-۵ کاربرد نانو تکنولوژی در تصفیه فاضلاب های شهری و صنعتی

با توجه به مسئله بحران آب که امروزه یکی از مشکلات اساسی اکثر کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه است. بی شک با توجهی دوباره به منابع آب آلوده شده، می توان به مقابله با این بحران پرداخت. تصفیه فاضلاب خانگی و نیز پساب های صنعتی از دیرباز مورد توجه بشر قرار گرفته است ولی آنچه که فناوری نانو میتواند در اختیار دهد، بهبود کیفیت فاضلاب تصفیه شده برای استفاده مجدد در کشاورزی، کشت آبی، مصارف صنعتی یا حتی شرب و شستشو می باشد. البته در زمینه پیشگیری و تشخیص آلودگی به کمک فناوری نانو نیز تحقیقاتی به عمل آمده که در زیر بطور خلاصه به آن اشاره می شود:

۲-۵-۱ ردیابی و ارزیابی آلودگی

نانو لوله های کربنی، ساختارهای حلقوی تو خالی متشکل از اتم های کربن هستند که می توانند به شکل یک یا چند دیواره آرایش یابند و دارای خواص فلزی یا شبه رسانایی نیز باشند. تحقیقات و پیشرفت های وسیعی در سطح جهان برای شناسایی کاربردهای نانو لوله های کربنی برای مصارف صنعتی در حال انجام است و اخیرا قابلیت استفاده از آنها در کاربردهای زیست محیطی نیز مطرح شده است. نانو تیوپ های کربنی را می توان برای ردیابی آلودگی و نیز ارزیابی احتمالی آلاینده های آبی و جمع آوری و ارائه

اطلاعات مربوط به آلاینده های محیط زیست بکار برد. از آنجا که نانو لوله ها مولکولهای غیر قطبی کربن خالص می باشند، با حل شدن در بعضی حلال های آلی می توانند براحتی توسط گروه های عملکردی متفاوت جهت جفت کردن واکنش و حلالیت آلاینده مشخص، تغییر حالت پیدا کنند و در نتیجه عمل ردیابی آلودگی را امکانپذیر سازند.

۲-۵-۲ حذف آلاینده های آلی با استفاده از نانو ذرات TiO_2

همانطوریکه قبلا هم گفته شد، نانو ذرات TiO_2 از مهمترین کاتالیست هایی هستند که برای حذف آلودگی های ناشی از مواد آلی موجود در آب های آلوده به مواد نفتی و نیز پساب های صنعتی کاربرد دارند. بدین ترتیب که نانو ذرات TiO_2 را روی، زیر لایه های مناسبی پوشش می دهند و در حوضچه های تحت تابش نور فرابنفش قرار می دهند. در اثر تابش نور فرا بنفش، ماده خاصیت اکسید کنندگی پیدا کرده و مواد آلی را به آب و دی اکسید کربن تبدیل و برخی اسیدهای معدنی را تجزیه می کند. با توجه به آزمایشات به عمل آمده، پساب آلوده به مواد نفتی بعد از ۷ روز کاملا تجزیه شده است. البته برای بهبود اثر بخشی نانو ذرات اکسید تیتانیم میتوان از Fe و Er نیز استفاده کرد، که بر اثر این تلقیح عمل اکسایش تحت تابش هایی با طول موج بلندتر و بطور ویژه در ناحیه قابل مرئی انجام می شود [۸۵].

فصل سوم

مواد و روش کار

۳-۱ ابزار بررسی و مواد

۳-۱-۱ دستگاه ها

- ❖ در این بخش به بررسی دستگاه‌های به کار گرفته شده پرداخته می‌شود:
- ❖ دستگاه شیکر مدل ORBITAL SHAKER S01
- ❖ دستگاه اولتراسونیک
- ❖ دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل GC-14A استفاده شده در این پروژه متعلق به دانشگاه علوم تحقیقات میباشد.
- ❖ دستگاه سانتریفیوژ مدل ROTOFIX 32A
- ❖ ترازو مدل METTLER با دقت 0.0001 g Heidolph
- ❖ دستگاه متر دیجیتالی Metrohm pH
- ❖ همزن Heidolph مدل MR 3001
- ❖ سمپلر $10-100$ میکرو لیتر

۳-۱-۲ مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده، تولوئن، بنزن، زایلن، هیدروکسید سدیم، هیدروژن کلراید، نرمال هگزان، نانولوله کربنی خام، نانولوله کربنی کربوکسیله، آب مقطر بودند. لازم به ذکر است کلیه این مواد شیمیایی مربوط به کارخانه مرک است. نانولوله‌های کربوکسیله مورد استفاده از شرکت نوترینو خریداری شده است.

۳-۲ روش کار

۳-۲-۱ استفاده از نانولوله‌های کربوکسیله

به ترتیب به میزان 0.005 ، 0.0075 ، 0.01 ، 0.015 ، 0.02 گرم از نانولوله‌های کربوکسیله با ترازوی METTLE با دقت 0.0001 g وزن شد و داخل بالن ژوژه ریخته شد. محلول‌های تولوئن بنزن زایلن با غلظت‌های 5 ppm، 80 ppm، 100 ppm، 120 ppm، 140 ppm تهیه شد. سپس بالن ژوژه‌های دارای نانولوله‌های کربنی با استفاده از محلول‌های ذکر شده به حجم رسانده شد. سپس درب ظروف با پارافیلیم محکم شد. بالن‌ها داخل دستگاه اولتراسونیک به مدت یک ساعت قرار داده شد تا نانوتیوپ‌ها داخل محلول به طور یکنواخت پراکنده شود. بالن‌های حاوی مواد از داخل اولتراسونیک خارج شده به مدت 20 دقیقه روی دستگاه شیکر مدل ORBITAL SHAKER S01 قرار داده شد. مواد داخل لوله‌های سانتریفیوژ ریخته شد و داخل سانتریفیوژ به مدت یک ساعت با دور 8000 قرار داده شد و به این ترتیب فاز جامد نانوتیوپ و محلول مایع از

یکدیگر جدا گردید. محلول ها را با استفاده از سرنگ از لوله ها خارج کرده و با فیلتر سر سرنگ (برای جداسازی فاز جامد از مایع) صاف گردید. محلول های صاف شده که فاقد جاذب می باشد داخل شیشه های پنی سیلین ریخته شده و سپس برای اندازه گیری میزان جذب به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد.

۲-۲-۳ استفاده از نانولوله های کربنی خام

محلول های از تولوئن زایلن و بنزن با غلظت ۱۰۰ ppm تهیه شد سپس ۰/۰۰۵, ۰/۰۰۷۵, ۰/۰۱, ۰/۰۱۵, ۰/۰۲ گرم نانو لوله خام با ترازو ترازوی METTLE با دقت ۰/۰۰۰۱ g وزن شد و داخل بالن ژوژه ریخته شد محلول ها به بالن ها اضافه شده و به حجم رسانده شده و همانند روش ۱-۲-۳ آماده سازی نمونه ها برای تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی برای بررسی میزان جذب انجام پذیرفت.

۳-۲-۳ استفاده از نانولوله های کربوکسیله برای بررسی میزان جذب نرمال هگزان

محلول هایی با غلظت ۱۰۰ ppm از نرمال هگزان تهیه شده و سپس نانولوله کربوکسیله به میزان ۰/۰۰۵, ۰/۰۰۷۵, ۰/۰۱, ۰/۰۱۵, ۰/۰۲ گرم وزن شده داخل بالن ژوژه ریخته سپس محلول نرمال هگزان اضافه شده و به حجم رسانده شد. همانند روش ۱-۲-۳ آماده سازی نمونه ها برای تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی برای بررسی میزان جذب انجام پذیرفت.

۴-۲-۳ pH بهینه

برای تعیین pH بهینه جاذب را با میزان مشخص به محلول های حاوی آلاینده با غلظت های تعیین شده در pH های ۲ تا ۱۱ اضافه کرده، تا میزان جذب این مواد توسط نانو جاذب ها مورد بررسی قرار گیرد.

۱-۴-۲-۳ آماده سازی محلول های pH متفاوت

برای آماده سازی محلول های اسیدی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر داخل بشر ریخته و داخل آن مگنت قرار داده و بشر را روی شیکر استیرر قرار داده سپس توسط سمپلر به آن اسید کلریدریک اضافه کرده، توسط pH متر میزان اسیدیته آب اندازه گیری شده تا pH ثابت شود. محلول های از تولوئن بنزن زایلن و نرمال هگزان با غلظت ۱۰۰ ppm با حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه کرده و سپس به میزان ۰/۰۰۵, ۰/۰۰۷۵, ۰/۰۱, ۰/۰۱۵, ۰/۰۲ گرم نانو لوله های کربوکسیله توسط ترازو ترازوی METTLE با دقت ۰/۰۰۰۱ g وزن شد. محلول ها در بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری با نانو لوله های کربنی مخلوط شده و تمام روش های آماده سازی ذکر شده در روش ۱-۲-۳ بر روی نمونه انجام شده و نمونه های آماده شده در شیشه های پنی سیلین ریخته شده و به دستگاه کروماتوگرافی گازی برای بررسی میزان جذب تزریق می شود.

۲-۴-۲-۳ آماده سازی محلول های خنثی

محلول های از تولوئن بنزن زایلن و نرمال هگزان با غلظت ۱۰۰ ppm تهیه شد و تمام روش های آماده سازی ذکر شده در روش ۱-۲-۳ بر روی نمونه انجام شده و نمونه های آماده شده در شیشه های پنی سیلین ریخته شده و به دستگاه کروماتوگرافی گازی برای بررسی میزان جذب تزریق می شود.

۳-۲-۴-۳ آماده سازی محلول‌های قلیایی

برای آماده سازی محلول‌های قلیایی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر داخل بشر ریخته و داخل آن مگنت قرار داده و بشر را روی شیکر استیرر قرار داده سپس توسط سمپلر به آن محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم اضافه کرده توسط pH متر میزان اسیدیته آب اندازه گیری شده تا pH ثابت شود. در ادامه محلول‌های از تولوئن بنزن زایلن ونرمال هگزان با غلظت ۱۰۰ ppm با حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه کرده و سپس به میزان ۰/۰۰۵, ۰/۰۰۷, ... گرم نانو لوله کربوکسیله توسط ترازوی METTLE با دقت ۰/۰۰۰۱g وزن شد. محلول‌ها در بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری با نانو لوله‌های کربنی مخلوط شده و تمام روشهای آماده سازی ذکر شده در روش ۳-۲-۱ بر روی نمونه انجام شده و نمونه‌های آماده شده در شیشه‌های پنی سیلین ریخته شده و به دستگاه کروماتوگرافی گازی برای بررسی میزان جذب تزریق می‌شود.

۳-۲-۴-۴ تهیه محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم

عدد جرمی $\text{NaOH} = 40$

$1 \text{ mol} = 1000 \text{ mL}$

$40 \text{ gr} = 40 \text{ mol} \cdot 0/05 \text{ mL} \rightarrow X = 50 \cdot X$

۳-۲-۵ آماده سازی محلول‌هایی با نسبت ۱ به ۱

محلول‌های به صورت مخلوط از (تولوئن-بنزن) (تولوئن-زایلن) (زایلن-بنزن) با غلظت ۱۰۰ ppm به نسبت ۱-۱ تهیه شد. سپس ۰/۰۰۵, ۰/۰۰۷, ۰/۰۱, ۰/۰۱۵, ۰/۰۲ گرم نانو لوله کربوکسیله با ترازو METTLE با دقت ۰/۰۰۰۱g وزن شد و داخل بالن ژوژه ۱۰ mL ریخته شد. محلول‌ها ی ذکر شده به بالن‌ها اضافه و به حجم رسانده شد.

سپس درب ظروف با پارافیلیم محکم شد. بالن‌ها داخل دستگاه اولتراسونیک به مدت یک ساعت قرار داده شد تا نانوتیوپ‌ها داخل محلول به طور یکنواخت پراکنده شود.

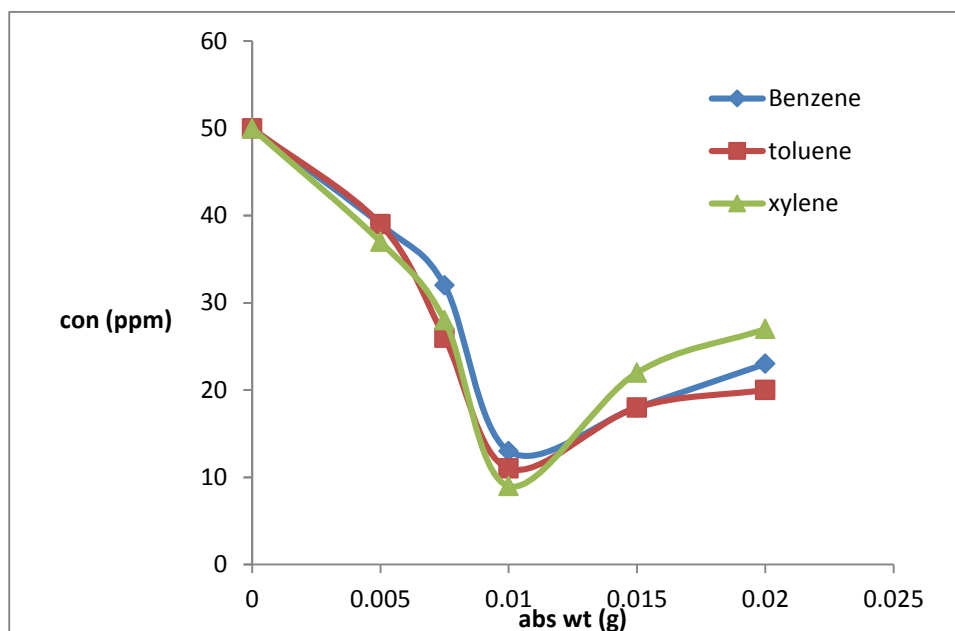
بالن‌های حاوی مواد از داخل اولتراسونیک خارج شده به مدت ۲۰ دقیقه روی دستگاه شیکر مدل ORBITAL SHAKER S01 قرار داده شد. مواد داخل لوله‌های سانتریفیوژ ریخته شد و داخل سانتریفیوژ به مدت یک ساعت با دور ۸۰۰۰ قرار داده شد و به این ترتیب فاز جامد نانولوله‌ها و محلول مایع از یکدیگر جدا گردید. محلول‌ها را با استفاده از سرنگ از لوله‌ها خارج کرده و با فیلتر سر سرنگ (برای جداسازی فاز جامد از مایع) صاف گردید. محلول‌های صاف شده که فاقد جاذب می‌باشد داخل شیشه‌های پنی سیلین ریخته شده و سپس برای اندازه گیری میزان جذب به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد.

فصل چهارم

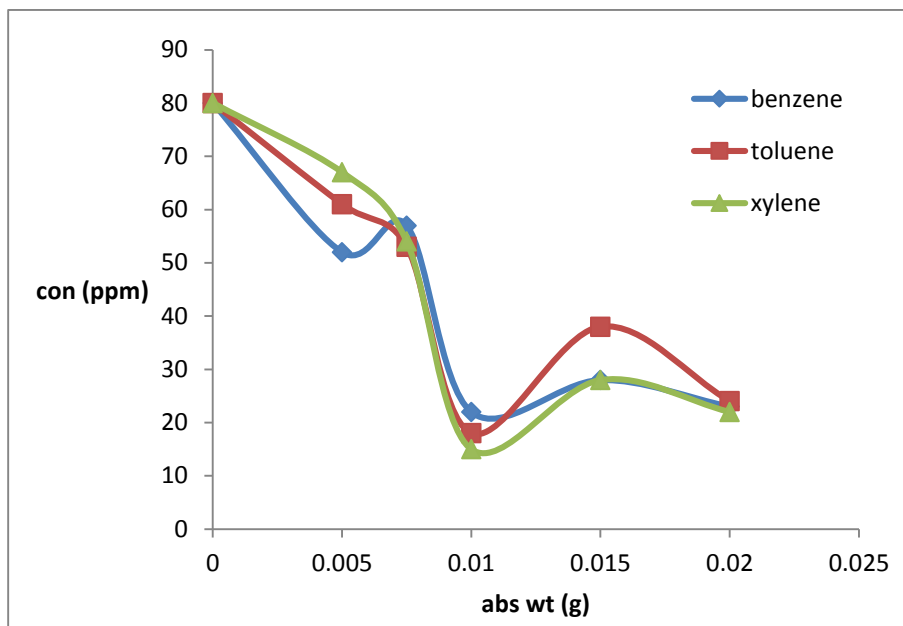
تجزیه و تحلیل داده‌ها

۴-۱ تحلیل داده‌های به دست آمده از استفاده نانولوله‌های کربوکسیله

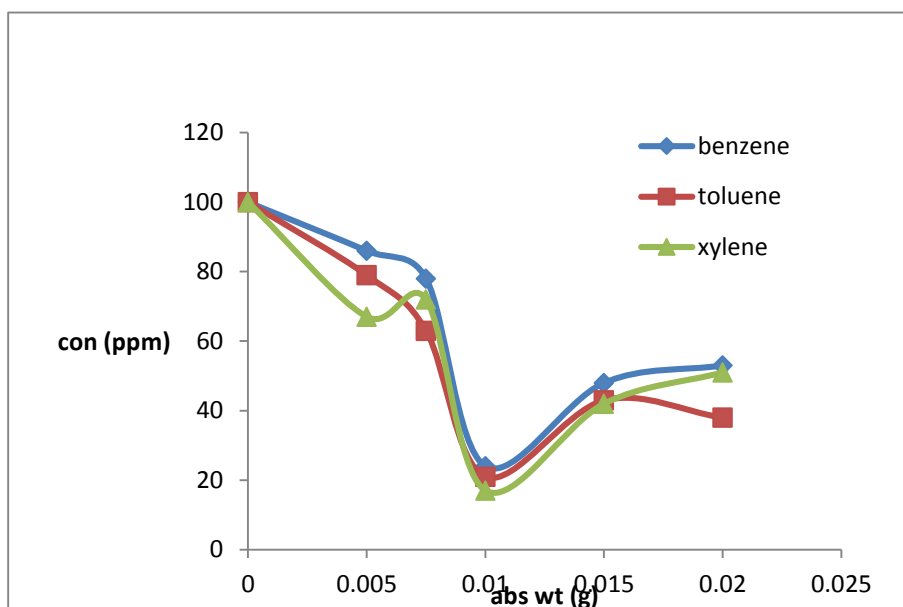
داده‌های حاصل از استفاده نانولوله‌های کربوکسیله به میزان ۰/۰۲، ۰/۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۷۵، ۰/۰۱۵، ۵۰ ppm و محلول ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ از تولوئن، بنزن، زایلین بر حسب میزان غلظت باقی مانده به مقدار جاذب در نمودارهای ترسیم شده به این صورت می‌باشد (لازم به ذکر است هر یک از محلول‌ها به صورت جداگانه به میزان مورد نظر تهیه شده است)



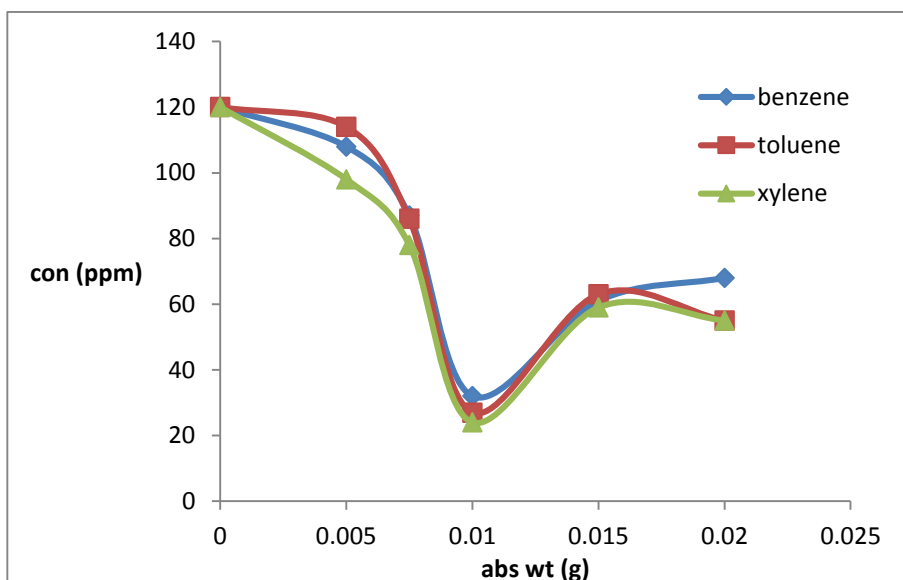
نمودار ۴ - ۱ نمودار جذب محلول‌های ۵۰ ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو جاذب



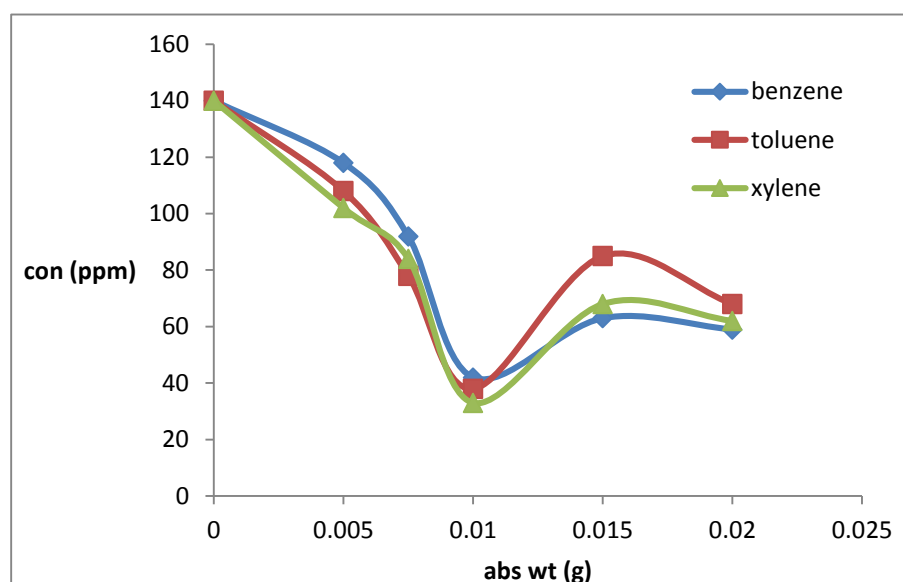
نمودار ۴ - ۲ مودار جذب محلول‌های ۸۰ ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانوجاذب



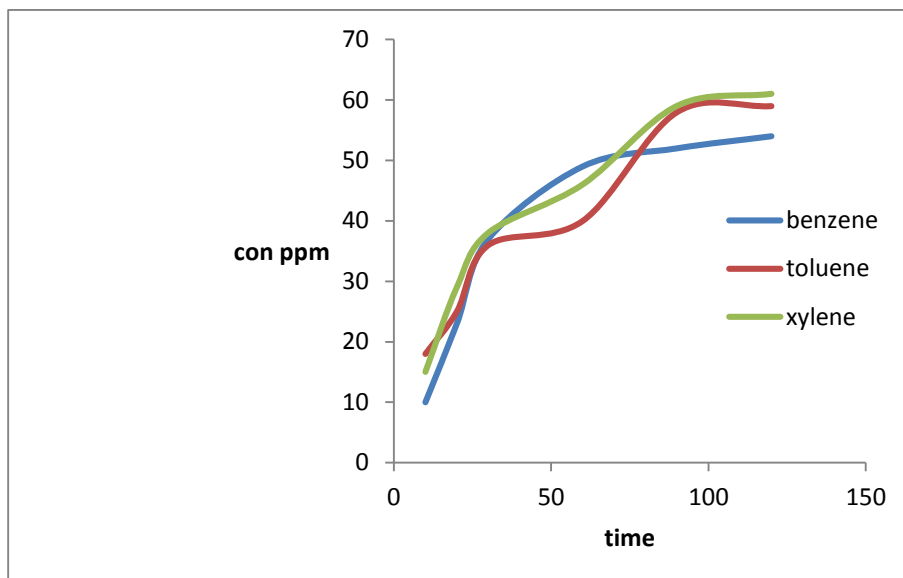
نمودار ۴ - ۳ مودار جذب محلول‌های ۱۰۰ ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانوجاذب



نمودار ۴ - ۴ نمودار جنب محلول‌های ۱۲۰ ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو جانب



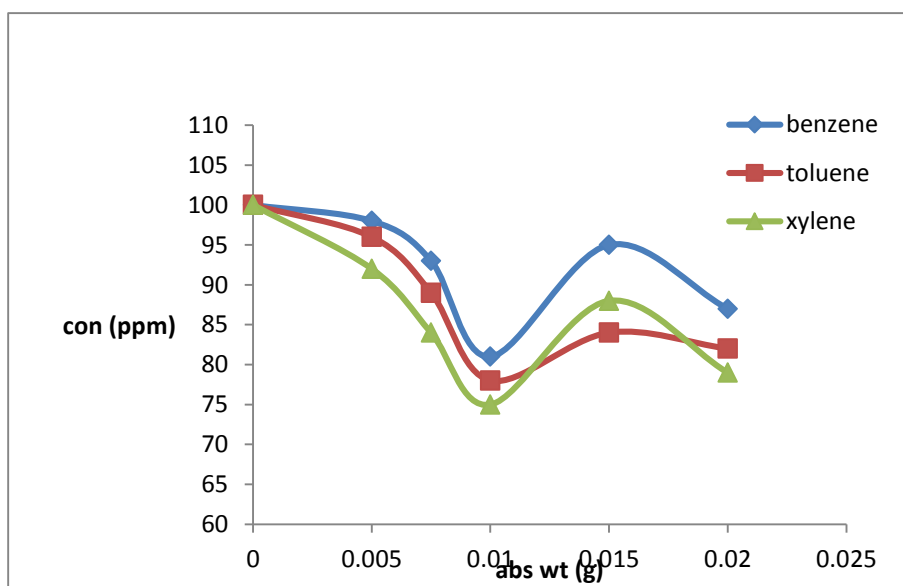
نمودار ۵ - ۴ نمودار جنب محلول‌های ۱۴۰ ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو جانب



نمودار ۴ - ۶: مقدار جذب محلول‌های ۱۰۰ ppm بنزن، تولوئن، زایلین (میزان جذب شده) توسط نانو جانب بر حسب زمان

۲-۴ نتایج بدست آمده از استفاده نانو لوله‌های خام

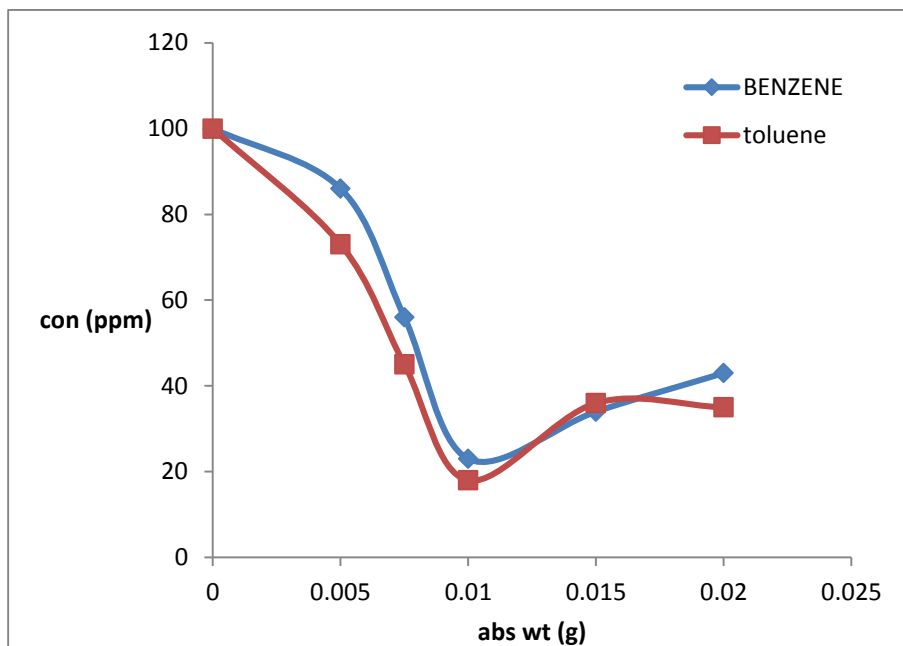
نتایج حاصل از میزان جذب محلول‌های تولوئن، بنزن، زایلین ۱۰۰ ppm توسط نانولوله‌های خام در نمودارهای ترسیم شده به صورت زیر می‌باشد (هر یک از محلول‌ها به صورت جداگانه ۱۰۰ ppm می‌باشد).



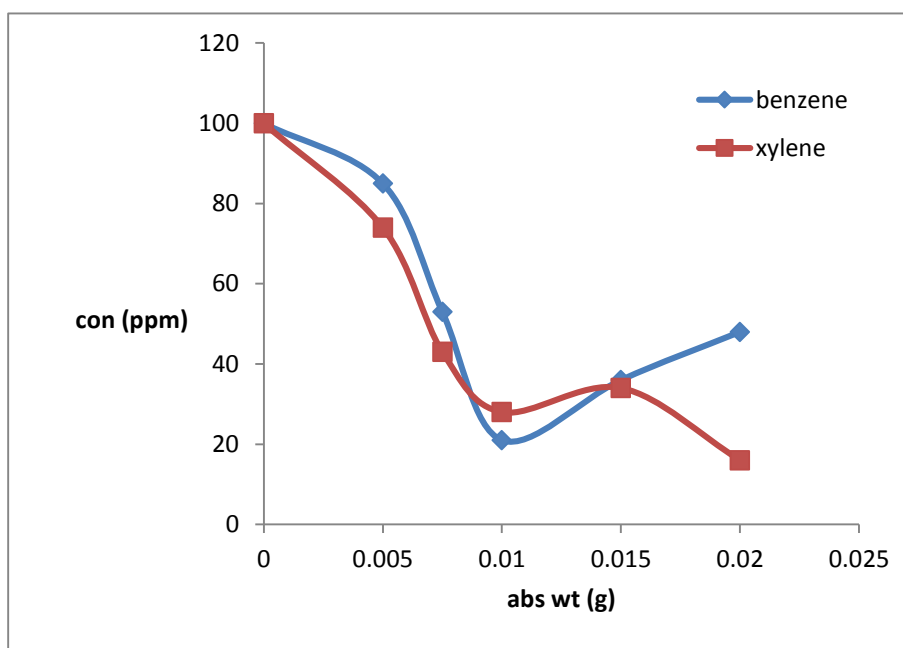
نمودار ۴ - ۷: نمودار جذب محلول‌های ۱۰۰ ppm بنزن، تولوئن، زایلین توسط نانو لوله‌های خام

۳-۴ بررسی میزان جذب در محلول‌های دوتایی با نسبت ۱ به ۱

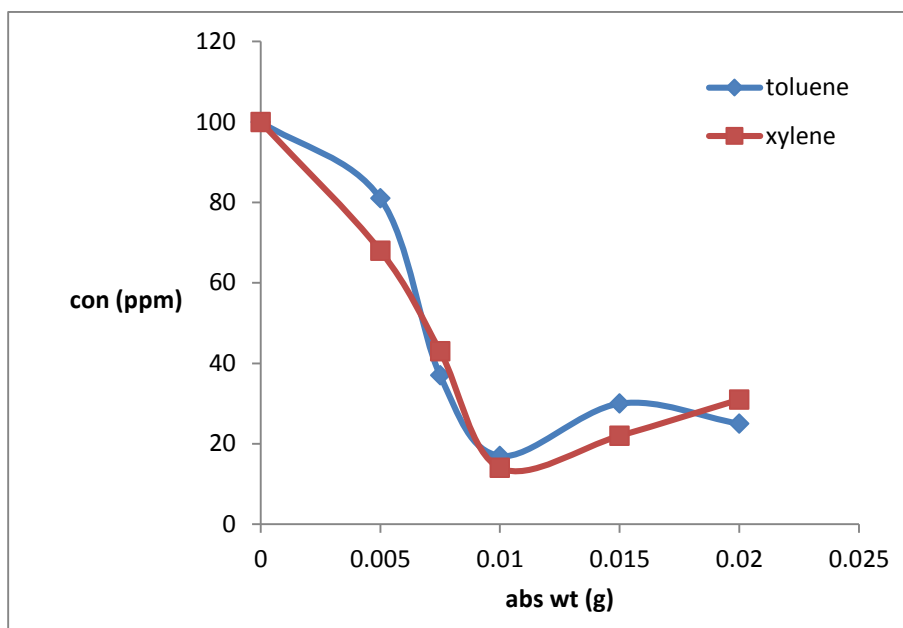
جهت بررسی اینکه کدام آلاینده میزان جذب بیشتری دارند سه محلول دوتایی در نظر گرفته شد. که با بررسی میزان جذب مشخص گردید که زایلین بیشترین جذب را نشان می‌دهد و پس از آن تولوئن و بنزن قرار دارند.



نمودار ۴ - ۸ نمودار جذب محلول ۱۰۰ ppm بنزن، تولوئن با نسبت ۱ به ۱ توسط نانو جاذب



نمودار ۴ - ۹ نمودار جذب محلول ۱۰۰ ppm بنزن، زایلین با نسبت ۱ به ۱ توسط نانو جاذب



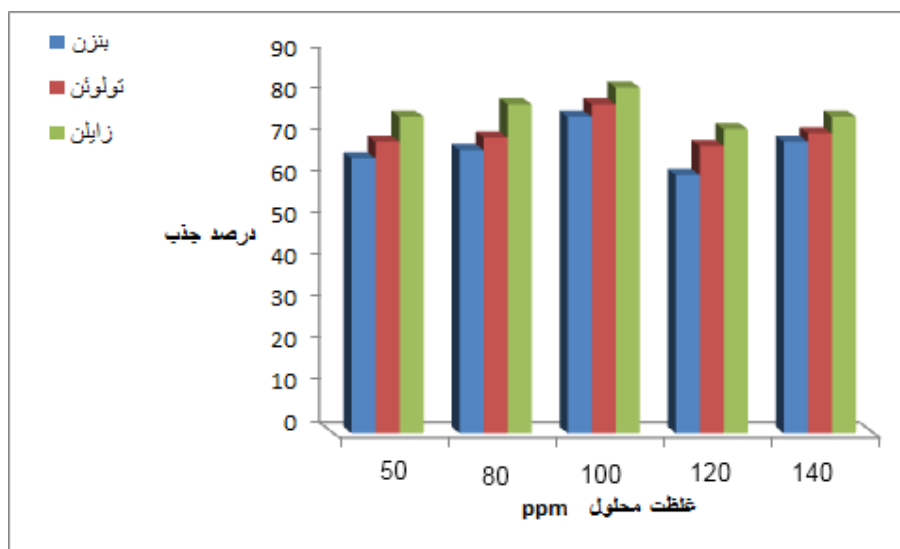
نمودار ۴ - ۱۰ نمودار جذب محلول ۱۰۰ ppm زایلین تولوئن با نسبت ۱ به ۱ توسط نانو جاذب

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱ نتایج بدست آمده از استفاده نانولوله‌های کربوکسیله

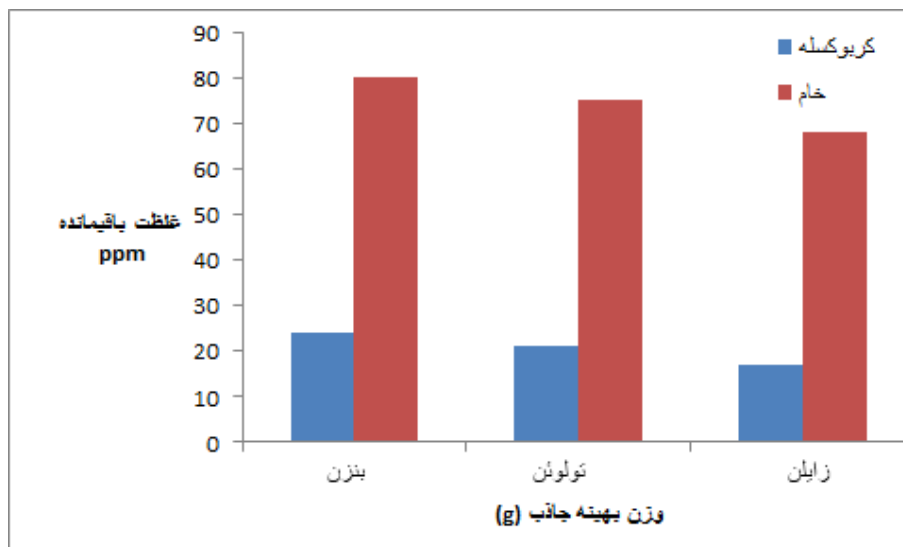
تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده از محلول‌ها با غلظت‌های متفاوت و نمودارهای ۴-۱ نشان می‌دهد، کمترین مقادیر باقی مانده از محلول‌های تهیه شده در نتیجه بیشترین میزان جذب برای مواد مختلف با میزان جاذب به کار رفته در ارتباط است. این بهینه میزان جذب برای بنزن، تولوئن و زایلن در ۰/۰۱ گرم جاذب اتفاق می‌افتد که در میان این مقادیر حداکثر میزان جذب برای زایلن بیشتر می‌باشد.



نمودار ۵ - ۱ نمودار مقایسه درصد جذب محلول‌های استفاده شده توسط مقادیر بهینه نانو جاذب

۵-۲ نتایج استفاده از نانو لوله‌های خام

در این مرحله هدف مقایسه ظرفیت جذب نانو لوله‌های کربوکسیله و خام می‌باشد. داده‌های بدست آمده از استفاده نانولوله‌های خام در مقایسه با نانو لوله‌های کربوکسیله نشان می‌دهد که میزان غلظت آلاینده‌های باقیمانده هنگام استفاده از نانولوله‌های خام به مراتب بیشتر است، این موضوع جذب بهتر و بیشتر آلاینده‌ها توسط نانولوله‌های کربوکسیله را تایید می‌کند که با نتایج بدست آمده در تحقیقات گذشته سازگاری دارد.

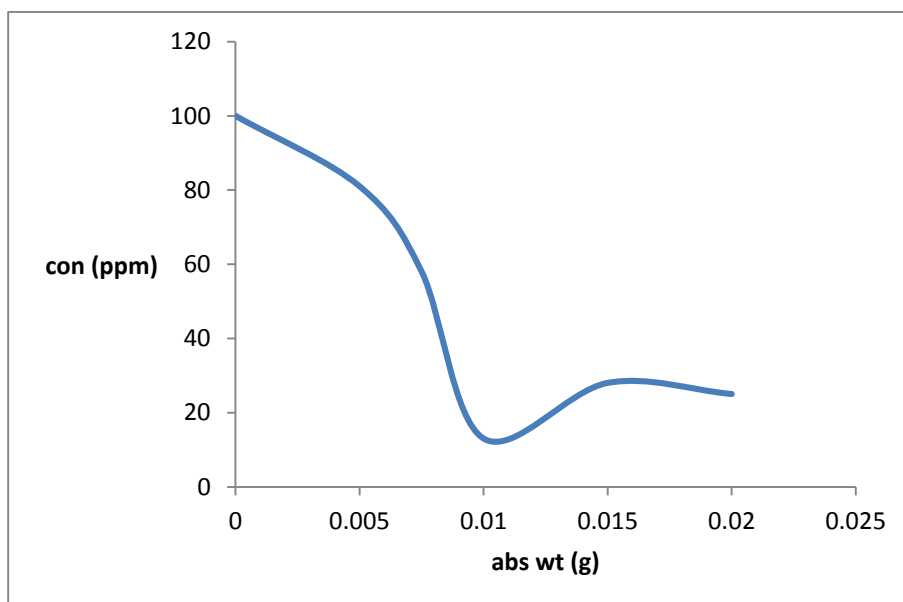


نمودار ۵ - ۲ نمودار مقایسه میزان جذب محلول های ۱۰۰ ppm توسط نانولوله های خام و کربوکسیله

۳-۵ بررسی میزان جذب نرمال هگزان توسط نانولوله های کربوکسیله

این مرحله هدف تعیین مقدار جاذب اضافه شده به محلول می باشد که بیشترین میزان جذب در این مقدار صورت گرفته باشد.

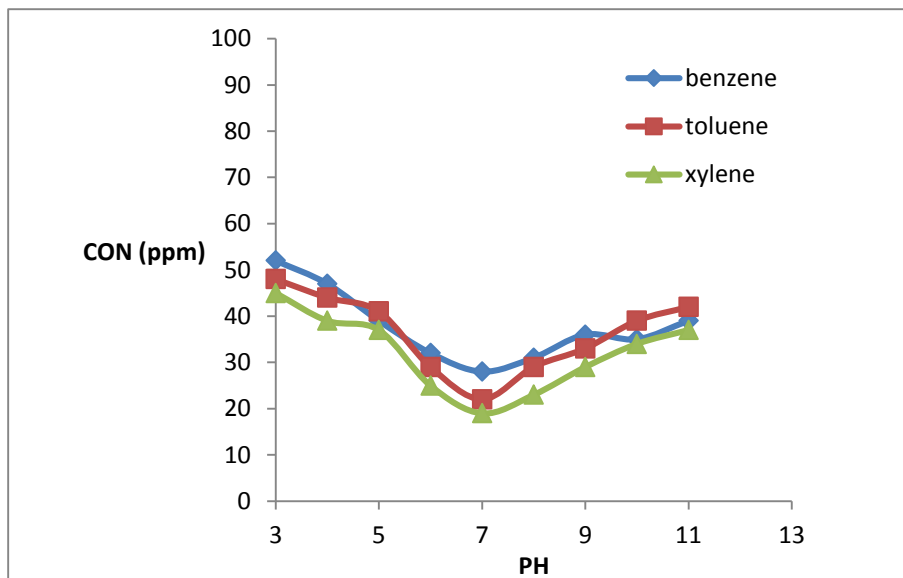
نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل نمودارهای قسمت ۴-۳ نشان می دهد که بیشترین میزان جذب توسط نانولوله های کربوکسیله در محلول های نرمال هگزان ۱۰۰ ppm از زمانی صورت می گیرد که از نانولوله های کربوکسیله به مقدار ۰/۰۱ گرم استفاده شده است و نانولوله های کربوکسیله توانایی جذب نرمال هگزان را دارا می باشند.



نمودار ۵ - ۳ نمودار مقایسه غلظت باقی مانده محلول نرمال هگزان ۱۰۰ ppm توسط مقادیر مختلف نانوجاذب

۴-۵ pH بهینه

در این مرحله هدف از تعیین pH بهینه افزایش ظرفیت جذب توسط نانو لوله‌های کربوکسیله می‌باشد. براساس نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل قسمت ۴-۴ در نمودار زیر ترسیم شده است



نمودار ۵ - ۴ نمودار تغییرات جذب در pH های متفاوت

همانطور که مشاهده می‌شود هر سه ماده جذب شونده در تاثیر pH اولیه تغییرات مشابهی را داشته اند. با افزایش pH مقدار ظرفیت جذب برای بنزن، تولوئن و زایلن که در نمودار به صورت غلظت باقیمانده نشان داده شده است (غلظت باقیمانده کاهش می‌یابد) کاهش پیدا می‌کند و در $pH = 7$ به بیشترین مقدار خود می‌رسد پس از آن با افزایش pH ظرفیت جذب کاهش می‌یابد (غلظت باقیمانده افزایش می‌یابد). نتیجه گیری می‌شود که جذب این آلاینده ها توسط نانو لوله ها حساسیت زیادی با تغییر pH اولیه محلول ندارد و این نشان دهنده ثبات بالای نانولوله‌های کربوکسیله است.

۵-۵ بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق از نانولوله‌های کربنی به عنوان جاذب برای بررسی میزان جذب آلاینده ها استفاده شد. تجربیات قبل نشان داده اکسیداسیون شیمیایی نانولوله‌ها که منجر به قرار گرفتن گروههای کربونیل و هیدروکسیل بر روی این نانولوله ها می‌شود، ظرفیت جذب را تا چندین برابر افزایش می‌دهد. Fei yu و jie ma در سال ۲۰۱۱ به منظور بررسی ویژگیها و کارایی جذب تولوئن، اتیل بنزن و زایلن از نانولوله‌های کربنی چنددیواره اکسید شده با غلظت‌های مختلف محلول سدیم هیپوکلراید استفاده کردند. خواص فیزیکی شیمیایی نانولوله‌ها و ظرفیت جذب آلاینده‌ها پس از اکسیداسیون شدیداً تحت تاثیر قرار گرفت. طبق نتایج حاصل شده نانولوله‌های کربنی چنددیواره اکسید شده با ۳٪ سدیم هیپوکلراید افزایش بیشتری در جذب تولوئن، اتیل بنزن و زایلن و پس از آن نانولوله‌های کربنی چنددیواره اکسید شده با ۳۰٪ سدیم هیپوکلراید نشان دادند. نتیجه‌ی جالبی که بدست آمد این بود که نانولوله‌های کربنی چنددیواره اکسید شده با ۱۵٪ سدیم هیپوکلراید نسبت به نانولوله‌های اصلاح نشده جذب کمتری از خود نشان داد. مکانیسم جذب تولوئن، اتیل بنزن و زایلن روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده با فعالیت

ترکیبی برهمکنش آب‌گریز و برهمکنش پیوند $\pi-\pi$ بین حلقه آروماتیک تولوئن، اتیل بنزن و زایلن و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره و برهمکنش الکترواستاتیک در ارتباط است. محلول ۳٪ سدیم هیپوکلراید نمی‌تواند گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، زیادی را فراهم نماید اما از سوی دیگر آسیب کمتری نیز به هسته اصلی وارد می‌کند به همین دلیل این غلظت جاذب کارآمدتری برای جذب تولوئن، اتیل بنزن و زایلن ایجاد می‌کند که قابلیت بیشتری برای حذف آلاینده‌ها از پساب دارد [۴۷ و ۵۳].

با توجه به این موارد نانو جاذب‌ها به دلیل ساختار متخلخل و سطوح وسیع و آب‌گریز توانایی زیادی در جذب ترکیبات آروماتیک دارند به همین دلیل از نانو لوله‌های کربنی اکسید شده استفاده شده است. هدف از این تحقیق بررسی ظرفیت جذبی این جاذب‌ها برای حذف آلاینده‌های آلی از آب دریا و محیط‌های آبی می‌باشد. که میزان جذب آلاینده‌های آروماتیک مانند بنزن، تولوئن، زایلن و نرمال هگزان مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور مقایسه نانولوله‌های خام و کربوکسیله محلول ۱۰۰ ppm از آلاینده‌ها در نظر گرفته شد، همانطور که در نمودار ۵-۲ مشهود است میزان جذب در نانولوله‌های کربوکسیله به مراتب بالاست همانطور که انتظار می‌رفت.

جهت بررسی میزان جذب بنزن، تولوئن، زایلن و نرمال هگزان اوزان مختلفی از جاذب در نظر گرفته شد و هر کدام از آلاینده‌ها در وزن مشخصی از جاذب میزان جذب بهینه از خود نشان دادند که این وزن بهینه برای بنزن، نرمال هگزان، تولوئن و زایلن ۰/۰۱ می‌باشد. همچنین در میان این مواد طبق نمودار مقایسه‌ای ۵-۱ زایلن درصد جذب بیشتری نشان داد.

Bijan bina و همکاران در سال ۲۰۱۲ حذف بنزن و تولوئن از محلول آبی توسط نانولوله‌های تک‌دیواره، چنددیواره و هیبریدی با دوز ۱ گرم بر لیتر، غلظت ۱۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و $pH=7$ مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها دریافتند مقدار تعادلی جذب شده بنزن و تولوئن توسط نانولوله کربنی تک دیواره بالاتر از چنددیواره و هیبریدی است. همچنین مشخص شد که تولوئن تمایل به جذب بیشتری نسبت به بنزن روی نانولوله‌های کربنی دارد که این امر با افزایش حلالیت در آب و کاهش وزن مولکولی در ارتباط است [۶۸ و ۷۵].

در این تحقیق پارامتر pH که بر قدرت جاذب تاثیر می‌گذارد مورد بررسی قرار گرفت. بهترین میزان جذب توسط نانو لوله‌های کربنی در $pH=7$ صورت می‌گیرد. همچنین تاثیر زمان روی جذب آلاینده‌ها نیز در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت و همانطور که در شکل ۴-۶ نشان داده شده است ۱۲۰ دقیقه زمان در نظر گرفته شد که تا حدود ۸۰ دقیقه افزایش در میزان جذب مشاهده گردید و پس از آن به میزان ثابتی رسید. در این تحقیق ظرفیت جذب مواد بین ۷۰-۸۰٪ مشاهده گردید.

۵-۶ پیشنهادات

در پروژه‌های بعدی پیشنهاد می‌شود میزان جذب سایر ترکیبات آروماتیک مانند دی کلرو بنزن، نیترو بنزن، فنل‌ها ترکیبات پلی آروماتیک، آمینو اسیدها، علف کش‌ها توسط نانو لوله‌های کربوکسیله مورد بررسی تجربی قرار گیرد. می‌توان تاثیر سایر پارامتر ها مانند زمان و قدرت یونی محلول‌ها در ظرفیت جذبی نانولوله‌ها مورد ارزیابی قرارداد

تجربیات قبل نشان داده اکسیداسیون شیمیایی به ساختار منافذ نانو لوله ها صدمه می زند. پیشنهاد می شود میزان و درجه آسیبی که توسط اکسیداسیون به ساختار منافذ , سطح داخلی و خارجی نانولوله ها وارد می شود مورد بررسی قرار گیرد.

منابع و مأخذ

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354 (6348): 56–58
- [2] Britz D A, Khlobystov A N. Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35 (7): 637–659
- [3] Lu C, Su F, Hu S K. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 2008, 254 (21): 7035–7041
- [4] Chen W, Duan L, Zhu D. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (24): 8295–8300
- [5] Woods L M, Bădescu S C, Reinecke T L. Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2007, 75 (15): 155415
- [6] Rochefort A, Wuest J D. Interaction of substituted aromatic compounds with graphene. *Langmuir*, 2009, 25 (1): 210–215
- [7] Hsu S, Lu C. Modification of single-walled carbon nanotubes for enhancing isopropyl alcohol vapor adsorption from air streams. *Separation Science and Technology*, 2007, 42 (12): 2751–2766
- [8] Su F S, Lu C S, Hu S K. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 353 (1): 83–91
- [9] Chin C J M, Shih L C, Tsai H J, Liu T K. Adsorption of o-xylene and p-xylene from water by SWCNTs. *Carbon*, 2007, 45 (6): 1254–1260
- [10] Zhang S, Shao T, Bekaroglu S S K, Karanfil T. The impacts of aggregation and surface chemistry of carbon nanotubes on the adsorption of synthetic organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (15): 5719–5725
- [11] Gotovac S, Yang C M, Hattori Y, Takahashi K, Kanoh H, Kaneko K. Adsorption of polyaromatic hydrocarbons on single wall carbon nanotubes of different functionalities and diameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314 (1): 18–24
- [12] Cho H H, Smith B A, Wnuk J D, Fairbrother D H, Ball W P. Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (8): 2899–2905
- [13] Chen J, Chen W, Zhu D Q. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: effects of aqueous solution chemistry. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (19): 7225–7230
- [14] Liao Q, Sun J, Gao L. Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO₃ and NH₃. *Carbon*, 2008, 46 (3): 553–555
- [15] Abdelsalam M, Burk R C. Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (5): 1975–1981
- [16] Peng X, Li Y, Luan Z, Di Z, Wang H, Tian B, Jia Z. Adsorption of 1,2- dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2003, 376 (1–2): 154–158
- [17] Li X, Chen G. Surface modified graphite nanosheets used as adsorbent to remove 1,2- dichlorobenzene from water. *Materials Letters*, 2009, 63 (11): 930–932
- [18] Shen X E, Shan X Q, Dong D M, Hua X Y, Owens G. Kinetics and thermodynamics of sorption of nitroaromatic compounds to asgrown and oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 330 (1): 1–8
- [19] Lin D, Xing B. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (19): 7254–7259

- [20] Zhong J, Meng J, Liang X Q, Song L, Zhao T, Xie S S, Ibrahim K, Qian H J, Wang J O, Guo J H, Xu H Y, Wu Z Y. XANES study of phenylalanine and glycine adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Materials Letters*, 2009, 63 (3–4): 431–433
- [21] Chen G C, Shan X Q, Zhou Y Q, Shen X E, Huang H L, Khan S U. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169 (1–3): 912–918
- [22] Yang K, Xing B. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environ Pollut*, 2009, 157 (4): 1095–1100
- [23] Wang X, Tao S, Xing B. Sorption and competition of aromatic compounds and humic acid on multiwalled carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (16): 6214–6219
- [24] Su F, Lu C. Adsorption kinetics, thermodynamics and desorption of natural dissolved organic matter by multiwalled carbon nanotubes. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 2007, 42 (11): 1543–1552
- [25] Kuo C Y, Wu C H, Wu J Y. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 327 (2): 308–315
- [26] Wu C H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144 (1–2): 93–100
- [27] Eswaramoorthy M, Sen R, Rao C N R. A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors. *Chemical Physics Letters*, 1999, 304 (3–4): 207–210
- [28] Raymundo-Piñero E, Azaïs P, Cacciaguerra T, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Béguin F. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon*, 2005, 43 (4): 786–795
- [29] Li Y H, Wang S G, Luan Z K, Ding J, Xu C L, Wu D H. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon*, 2003, 41 (5): 1057–1062
- [30] Raymundo-Piñero E, Cacciaguerra T, Simon P, Béguin F. A single step process for the simultaneous purification and opening of multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2005, 412 (1–3): 184–189
- [31] Lu C, Su F. Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58 (1): 113–121
- [32] Ma J, Wang J N, Wang X X. Large-diameter and water-dispersible single-walled carbon nanotubes synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19 (19): 3033–3041
- [33] Ma J, Wang J N. Purification of single-walled carbon nanotubes by a highly efficient and nondestructive approach. *Chemistry of Materials*, 2008, 20 (9): 2895–2902
- [34] Myers D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. New York: Wiley-VCH, 1999
- [35] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area, and Porosity*. New York: Academic Press, 1982
- [36] Almeida C M, Boas L V. Analysis of BTEX and other substituted benzenes in water using headspace SPME-GC-FID: method validation. *J of Environ Monit*, 2004, 6 (1): 80–88
- [37] Zhu Z Z, Wang Z, Li H L. Functional multi-walled carbon nanotube/ polyaniline composite films as supports of platinum for formic acid electrooxidation. *Applied Surface Science*, 2008, 254 (10): 2934–2940
- [38] Yu Z H, Brus L E. (n, m) Structural assignments and chirality dependence in single-Wall carbon nanotube raman Scattering. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105 (29): 6831–6837

- [39] Souza Filho A G, Jorio A, Samsonidze G G, Dresselhaus G, Pimenta M A, Dresselhaus M S, Swan A K, Ünlü M S, Goldberg B B, Saito R. Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall nanotubes. *Physical Review B*, 2003, 67 (3): 354271–354277
- [40] Grüneis A, Saito R, Kimura T, Cançado L G, Pimenta MA, Jorio A, Souza Filho A G, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Determination of two-dimensional phonon dispersion relation of graphite by Raman spectroscopy. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, 65 (15): 155405–155411
- [41] Daifullah A A M, Girgis B S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 214 (1–3): 181–193
- [42] Hoferkamp L A, Weber E J. Nitroaromatic reduction kinetics as a function of dominant terminal electron acceptor processes in natural sediments. *Environmental Science & Technology*, 2006
- [43] Wang X L, Liu Y, Tao S, Xing B S. Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2010, 48 (13): 3721–3728
- [44] Yang K, Xing B S. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. *Chemical Reviews*, 2010, 110 (10): 5989–6008
- [45] Pan B, Xing B S. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (24): 9005–9013
- [46] Shim H., Shin E.B. and Yang S.-T. , A continuous fibrous-bed bioreactor for BTEX biodegradation by a co-culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens*. *Advances in Environmental Research*. **2002**. Vol. 7. Iss. 1. pp. 203-216.
- [47] Vasanth Kumar K., Subanandam K., Ramamurthi V. and Sivanesan S., Solid-liquid adsorption for wastewater treatment: principle design and operation. 2004.
- [48] World Health Organization, Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition. Copenhagen. 2000.
- [49] Dunn R.F. and El-Halwagi M.M., Design of cost-effective VOC recovery systems. Tennessee Valley Authority. 1996.
- [50] Vasanth Kumar K., Subanandam K., Ramamurthi V. and Sivanesan S., GAC Sorption process: problems and solution. 2004.
- [51] S. Lijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [52] B. Pan, B.S. Xing, Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 9005–9013.
- [53] W. Chen, L. Duan, D.Q. Zhu, Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8295–8300.
- [54] L.M. Woods, S. C. Bădescu, T.L. Reinecke, Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155415.
- [55] C.J.M. Chin, L.C. Shih, H.J. Tsai, T.K. Liu, Adsorption of o-xylene and p-xylene from water by SWCNTs, *Carbon* 45 (2007) 1254–1260.
- [56] F.S. Su, C.S. Lu, S.K. Hu, Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes, *Colloid Surface A* 353 (2010) 83–91.
- [57] C. Lu, F.S. Su, S.K. Hu, Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7035–7041.
- [58] S.J. Zhang, T. Shao, S.S.K. Bekaroglu, T.J. Karanfil, The impacts of aggregation and surface chemistry of carbon nanotubes on the adsorption of synthetic organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 5719–5725.
- [59] S. Gotovac, C.M. Yang, Y. Hattori, K. Takahashi, H. Kanoh, K. Kaneko, Adsorption of polyaromatic hydrocarbons on single wall carbon nanotubes of different functionalities and diameters, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 18–24.

- [60] H.H. Cho, B.A. Smith, J.D. Wnuk, D.H. Fairbrother, W.P. Ball, Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 2899–2905.
- [61] J. Chen, W. Chen, D.Q. Zhu, Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: effects of aqueous solution chemistry, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7225–7230.
- [62] S. Gotovac, H. Honda, Y. Hattori, K. Takahashi, H. Kanoh, K. Kaneko, Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Nano Lett.* 7 (2007) 583–587.
- [63] Q. Liao, J. Sun, G. Lian, Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO₃ and NH₃, *Carbon* 46 (2008) 553–555.
- [64] M.A. Salam, R.C. Burk, Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1975–1981.
- [65] G.C. Chen, X.Q. Shan, Y.S. Wang, B. Wen, Z.G. Pei, Y.N. Xie, T. Liu, J.J. Pignatello, Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol onto multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu (II), *Water Res.* 43 (2009) 2409–2418.
- [66] X. Peng, Y. Li, Z. Luan, Z. Di, H. Wang, B. Tian, Z. Jia, Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 154–158.
- [67] X.E. Shen, X.Q. Shan, D.M. Dong, X.Y. Hua, G. Owens, Kinetics and thermodynamics of sorption of nitroaromatic compounds to as-grown and oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 1–8.
- [68] D. Lin, B. Xing, Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7254–7259.
- [69] G.D. Sheng, D.D. Shao, X.M. Ren, X.Q. Wang, J.X. Li, Y.X. Chen, X.K. Wang, Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 505–516.
- [70] J. Zhong, J. Meng, X. Liang, L. Song, T. Zhao, S. Xie, K. Ibrahim, H. Qian, J. Wang, J. Guo, H. Xu, Z. Wu, XANES study of phenylalanine and glycine adsorption on single-walled carbon nanotubes, *Mater. Lett.* 63 (2009) 431–433.
- [71] G.C. Chen, X.Q. Shan, Y.Q. Zhou, X.E. Shen, H.L. Hang, S.U. Khan, Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 912–918.
- [72] G.C. Chen, X.Q. Shan, Y.S. Wang, Z.G. Pei, X.E. Shen, B. Wen, G. Owens, Effects of copper, lead, and cadmium on the sorption and desorption of atrazine onto and from carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 8297–8302.
- [73] K. Yang, B. Xing, Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1095–1100.
- [74] X. Wang, S. Tao, B. Xing, Sorption and competition of aromatic compounds and humic acid on multiwalled carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6214–6219.
- [75] C. Lu, F. Su, Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 113–121.
- [76] C.Y. Kuo, C.H. Wu, J.Y. Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamics parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 308–315.
- [77] C.H. Wu, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 93–100.
- [78] A.K. Mishra, T. Arockiadossa, S. Ramaprabhu, Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 1026–1034.

- [79] B. Smith, K.E. Schrote, H.H. Cho, W.P. Ball, D.H. Fairbrother, Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: a structure–property relationship, *Langmuir* 25 (2009) 9767–9776.
- [80] X.N. Li, H.M. Zhao, X. Quan, S. Chen, Y.B. Zhang, H.T. Yu, Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 407–415.
- [81] J. Ma, J.N. Wang, X.X. Wang, Large-diameter and water-dispersible singlewalled carbon nanotubes synthesis, characterization and applications, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 3033–3041.
- [82] J. Ma, J.N. Wang, Purification of single-walled carbon nanotubes by a highly efficient and nondestructive approach, *Chem. Mat.* 20 (2008) 2895–2902.
- [83] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area, and Porosity, Academic Press, New York, 1982.
- [84] D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, Wiley- VCH, NewYork, 1999.
- [85] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40 (2002) 145–149.
- [86] M. Cristina, M. Almeida, L.V. Boas, Analysis of BTEX and other substituted benzenes in water using headspace SPME-GC-FID: method validation, *J. Environ. Monitor.* 6 (2004) 80–88.
- [87] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother, Surface and structural characterization of multi-walled carbon Nano tubes following different oxidative treatments, *Carbon* 49 (2011) 24–36.
- [88] Y.C. Chiang , C.C. Lee, C.Y. Lee, Surface characterization of acid-oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Toxicol. Environ. Chem.* 91 (2009) 1413–1427.
- [89] Z.Z. Zhu, Z. Wang, H.L. Li, Functional multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films as supports of platinum for formic acid electrooxidation, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2934–2940.
- [90] W. Davis, C.L. Erickson, C.T. Johnston, Quantitative fourier transform infrared spectroscopic investigation humic substance functional group composition, *Chemosphere* 38 (1999) 2913–2928.
- [91] A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloid Surface A* 214 (2003) 181–193.
- [92] L.A. Hoferkamp, E.J. Weber, Nitroaromatic reduction kinetics as a function of dominant terminal electron acceptor processes in natural sediments, *Environ.Sci. Technol* 40 (2006) 2206–2212.
- [93] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption, *J. Hazard.Mater.* 146 (2007) 237–242.
- [94] S.H. Kundu, Y.M. Wang, W.X. Muhler, Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: a quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16869–16878.
- [95] M.Q. Tran, C. Tridech, A. Alfrey, A. Bismarck, M.S.P. Shaffer, Thermal oxidative cutting of multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 45 (2007) 2341–2350.
- [96] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 833–840.
- [97] R.M. Allen-King, P. Grathwohl, W.P. Ball, New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks, *Adv. Water Resour.* 25 (2002) 985–1016.

- [98] J.J. Pignatello, B. Xing, Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1–11.
- [99] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by pit, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115–124.
- [100] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [101] Q. Yu, R.Q. Zhang, S.B. Deng, J. Huang, G. Yu, Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetics and isotherms study, *Water Res.* 43 (2009) 1150–1158.
- [102] F. Villacanas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006) 128–136.
- [103] C.J.M. Chin, M.W. Shih, H.J. Tsai, Adsorption of nonpolar benzene derivatives on single-walled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6035–6039.

Adsorption of aromatic compound by multi-walled carbon nanotube from sea water

Abstract

It is global concern that soil and water were contaminated with organic substances such as BTEX (benzene) (B) ,toluene (T) and xylene (x) .The presence of excessive amounts of BTEX in a aqueous surroundings may have a greatly adverse impact on water quality and thus endanger public health and welfare. carbon nanotubes (CNT) have aroused widespread attention as a new type of adsorptions due to their outstanding ability for the removal of various inorganic and organic pollutants from large volume of wastewater.

Due to variety of adsorbent and their ability to adsorb pollutant ,it is possible to reduce expenses and completely omit pollutant. in this CNT is used as a new adsorbent for removal pollutant such as benzene ,toluene, xylene

result:

the result in the area of adsorbing benzene , toluene , xylene is as follows:

the changes of pH don't affect the capacity of adsorption and the greatest amount of adsorption occurs in pH .

the greatest amount of adsorption occurs when using ۰/۰\ gr CNT oxidized.

Comparing CNT with CNT oxidized in term of adsorption capacity , it is proved that the adsorption capacity of CNT oxidized is much more than CNT.

The result of comparing the percentage of adsorption of mentioned elements (B, X, T) is as follows;

The amount of adsorption of xylene is more than toluene and toluene is more than benzene .

It should be mentioned that in this research the percentage of adsorption to measured is between to ۷۰- ۸۰ .

Keywords: *Adsorption, TEX , Multi-walled carbon nanotube, Surface oxygen content*

By: *Nazanin Mir*

ISLAMIC AZAD UNIVERSITY
SCIENCE AND RESEARCH BRANCH
Faculty of Marine Science and Technology
Department of Marine Chemistry



Thesis for receiving «M.Sc» degree on Marine Chemistry

Subject:

**Adsorption of aromatic compound by multi-walled
carbon nanotube from sea water**

Thesis Advisor:

P.Aberomand Azar Ph.D.

Consulting Advisors:

Sh.Moradi Ph.D.

By

Nazanin Mir

Year Summer 2013